

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2 0 0 5 年 3 月 2 8 日

出 願 番 号

Application Number:

特 願 2 0 0 5 - 0 9 1 0 9 7

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号

The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

J P 2 0 0 5 - 0 9 1 0 9 7

出 願 人

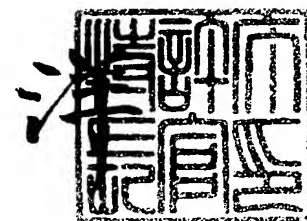
Applicant(s):

日 本 電 信 電 話 株 式 有 限 公 司

2 0 0 5 年 8 月 1 0 日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】	付訂願
【整理番号】	NTTH167128
【提出日】	平成17年 3月28日
【あて先】	特許庁長官殿
【国際特許分類】	H01L 21/00
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日本電信電話株式会社内
【氏名】	神 好人
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日本電信電話株式会社内
【氏名】	酒井 英明
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日本電信電話株式会社内
【氏名】	嶋田 勝
【特許出願人】	
【識別番号】	000004226
【氏名又は名称】	日本電信電話株式会社
【代理人】	
【識別番号】	100064621
【弁理士】	
【氏名又は名称】	山川 政樹
【電話番号】	03-3580-0961
【選任した代理人】	
【識別番号】	100067138
【弁理士】	
【氏名又は名称】	黒川 弘朗
【選任した代理人】	
【識別番号】	100098394
【弁理士】	
【氏名又は名称】	山川 茂樹
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	006194
【納付金額】	16,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	図面 1
【物件名】	要約書 1
【包括委任状番号】	0205287

【請求項 1】

基板の上に形成された非晶質状態の非晶質層と、

この非晶質層の上に形成されて結晶状態の導電性材料から構成された下部電極、この下部電極の上に形成されて少なくとも2つの金属を含んだ金属酸化物から構成された金属酸化物層、この金属酸化物層の上に形成された上部電極から構成された複数の素子と、

これら素子の間の前記非晶質層の上に形成されて前記金属酸化物から構成された分離層と

を少なくとも備えることを特徴とする素子分離構造。

【請求項 2】

請求項 1 記載の素子分離構造において、

前記金属酸化物は、印加された電気信号により抵抗値が変化する

を少なくとも備えることを特徴とする素子分離構造。

【請求項 3】

請求項 2 記載の素子分離構造において、

前記金属酸化物は、

第 1 電圧値以上の電圧印加により第 1 抵抗値を持つ第 1 状態となり、

前記第 1 電圧とは極性の異なる第 2 電圧値以下の電圧印加により前記第 1 抵抗値より低い第 2 抵抗値を持つ第 2 状態となる

を少なくとも備えることを特徴とする素子分離構造。

【請求項 4】

請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の素子分離構造において、

前記金属酸化物は、

少なくとも第 1 金属及び酸素から構成された基部層と、

前記第 1 金属、第 2 金属、及び酸素の化学量論的組成の結晶からなり、前記基部層の中に分散された複数の微結晶粒と、

前記第 1 金属、前記第 2 金属、及び酸素の柱状結晶と

を含み、

前記分離層は、

少なくとも第 1 金属及び酸素から構成された基部層と、

前記第 1 金属、第 2 金属、及び酸素の化学量論的組成の結晶からなり、前記基部層の中に分散された複数の微結晶粒を含む

ことを特徴とする素子分離構造。

【請求項 5】

請求項 4 記載の素子分離構造において、

前記基部層は、前記第 1 金属、前記第 2 金属、及び酸素から構成され、化学量論的組成に比較して第 2 金属の組成比が小さい

ことを特徴とする素子分離構造。

【請求項 6】

請求項 4 または 5 記載の素子分離構造において、

前記基部層に接して配置され、少なくとも前記第 1 金属、及び酸素から構成され、柱状結晶及び非晶質の少なくとも1つである金属酸化物単一層を備えることを特徴とした素子分離構造。

【請求項 7】

請求項 6 記載の素子分離構造において、

前記金属酸化物単一層は、前記第 1 金属、前記第 2 金属、及び酸素から構成され、化学量論的組成に比較して第 2 金属の組成比が小さい

ことを特徴とする素子分離構造。

【請求項 8】

請求項 6 または 7 記載の素子分離構造において、

前記金属酸化物層は、前記微細部位を占めないことを特徴とする素子分離構造。

【請求項 9】

請求項 4～8 のいずれか 1 項に記載の記載の素子分離構造において、

前記第 1 金属はチタンであり、前記第 2 金属はビスマスであり、前記基部層は、化学量論的組成に比較して過剰なチタンを含む層からなる非晶質状態であることを特徴とする素子分離構造。

【請求項 10】

請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の素子分離構造において、

前記下部電極は、金属から構成されたものであることを特徴とする素子分離構造。

【請求項 11】

請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載の記載の素子分離構造において、

前記非晶質層は、絶縁材料から構成されたものであることを特徴とする素子分離構造。

【請求項 12】

請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載の記載の素子分離構造において、

前記非晶質層は、非晶質状態の導電性材料から構成されたものであることを特徴とする素子分離構造。

【請求項 13】

請求項 12 記載の記載の素子分離構造において、

前記非晶質層は、金属を含む化合物から構成されたものであることを特徴とする素子分離構造。

【請求項 14】

基板の上に非晶質状態の非晶質層が形成された状態とする第 1 工程と、

結晶状態の導電性材料から構成された複数の下部電極が、前記非晶質層の上に形成された状態とする第 2 工程と、

各々の前記下部電極の上に形成されて少なくとも 2 つの金属を含んだ金属酸化物から構成された複数の金属酸化物層が形成され、かつ前記下部電極の間の前記非晶質層の上に前記金属酸化物から構成された分離層が形成された状態とする第 3 工程と、

各々の前記金属酸化物層の上に形成された複数の上部電極が形成され、前記下部電極、前記金属酸化物層、及び前記上部電極から構成された複数の素子が前記非晶質層の上に形成された状態とする第 4 工程と

を少なくとも備え、

前記金属酸化物層及び前記分離層は、

所定の組成比で供給された不活性ガスと酸素ガスとからなる第 1 プラズマを生成し、第 1 金属と第 2 金属とから構成されたターゲットに負のバイスを印加して前記第 1 プラズマより発生した粒子を前記ターゲットに衝突させてスパッタ現象を起こし、前記ターゲットを構成する材料を基板の上に堆積することで、前記下部電極及び前記非晶質層の上に同時に形成され、

前記第 1 プラズマは、電子サイクロトロン共鳴により生成されて発散磁界により運動エネルギーが与えられた電子サイクロトロン共鳴プラズマであり、

前記基板は所定温度に加熱された状態とする

ことを特徴とする素子分離構造の製造方法。

【発明の名称】 素子分離構造及びその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、強誘電特性などの特性を有する金属酸化物の薄膜を用いた素子を分離する素子分離構造及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

マルチメディア情報化社会の拡大、さらには、ユビキタスサービスの実現に向けた研究開発が盛んに行われている。特に、ネットワーク機器、情報端末に搭載される情報を記録する装置（以下、メモリという）は、重要なキーデバイスである。ユビキタス端末に搭載されるメモリに求められる機能として、高速動作、長期保持期間、耐環境性、低消費電力、さらに、電源を切っても蓄積された情報が消去されない機能、つまり、不揮発性が必須とされている。

【0003】

従来、メモリには、半導体装置が多く用いられてきた。その中の1つとして、DRAM（Dynamic Random Access Memory）が広く使用されている。DRAMの単位記憶素子（以下、メモリセルという）では、1個の蓄積容量と1個のMOSFET（Metal-oxide-semiconductor field effect transistor）からなり、選択されたメモリセルの蓄積容量に蓄えられた電荷の状態に対応する電圧を、ビット線から電気的なデジタル信号の「1」あるいは「0」として取り出すことで、記憶されているデータを読み出す（非特許文献1，2参照）。

【0004】

しかし、DRAMでは、電源を切ると蓄積容量の状態を維持することが不可能となり、蓄積された情報が消去されてしまう。言い換えると、DRAMは揮発性のメモリ素子である。また、よく知られているように、DRAMでは、データを再び書き込むリフレッシュ動作が必要となり、動作速度が低下するという欠点もある。

【0005】

電源を切ってもデータが揮発しない機能である不揮発性のメモリとしては、ROM（Read only Memory）がよく知られているが、記録されているデータの消去や変更が不可能である。また、書き換え可能な不揮発性のメモリとして、EEPROM（Electrically erasable programmable read only memory）を用いたフラッシュメモリ（Flash memory）が開発されている（特許文献1，非特許文献2参照）。フラッシュメモリは、実用的な不揮発性メモリとして、多くの分野で使用されている。

【0006】

代表的なフラッシュメモリのメモリセルは、MOSFETのゲート電極部が、制御ゲート電極と浮遊ゲート電極を有した複数の層からなるスタックゲート（Stack gate）構造となっている。フラッシュメモリでは、浮遊ゲートに蓄積された電荷の量により、MOSFETの閾値が変化することを利用して、データの記録を可能としている。

【0007】

フラッシュメモリのデータの書き込みは、ドレイン領域に高電圧を印加して発生したホットキャリアがゲート絶縁膜のエネルギー障壁を乗り越えることで行う。また、ゲート絶縁膜に高電界を印加してF-N（Fowler-Nordheim）トンネル電流を流すことで、半導体基板から浮遊ゲートに電荷（一般的には電子）を注入することで、データの書き込みが行われる。データの消去は、ゲート絶縁膜に逆方向の高電界を印加することで、浮遊ゲートから電荷を引き抜くことにより行われる。

【0008】

フラッシュメモリは、DRAMのようなリフレッシュ動作が不要な反面、F-Nトンネル現象を用いるために、DRAMに比べてデータの書き込み及び消去に要する時間がけた違いに長くなってしまいうという問題がある。さらに、データの書き込み・消去を繰り返

り、ノード絶縁膜がカブリするので、書き込み回数がある程度制限されているという問題もある。

#### 【0009】

上述したフラッシュメモリに対し、新たな不揮発性メモリとして、強誘電体の分極を用いた強誘電体メモリ（以下、F e R A M (Ferroelectric RAM) や、強磁性体の磁気抵抗を用いた強磁性体メモリ（以下、M R A M (Magnetoresist RAM) という）などが注目されており、盛んに研究されている。この中で、F e R A Mは、既に実用化されていることもあり、諸処の課題を解決できれば、可搬型メモリだけでなくロジックのD R A Mも置き換えできると期待されている。

#### 【0010】

強誘電体には、酸化物強誘電体（強誘電体セラミックスとも呼ばれる）とポリフッ化ビニリデン（P V D F）に代表されるような高分子強誘電体、B a M g F<sub>4</sub>などのフッ化物強誘電体がある。酸化物強誘電体とフッ化物強誘電体は、分極を担う原子のわずかな変位によって分極反転が起きる。一方、高分子強誘電体では、共有結合で長く結合した分子鎖のコンフォメーション（結合形態）変化を素過程とする個々の分子鎖の回転によって、分極反転が起きる。

#### 【0011】

酸化物強誘電体は、B a T i O<sub>3</sub>、P b T i O<sub>3</sub>などのペロブスカイト構造（Perovskite）、L i N b O<sub>3</sub>、L i T a O<sub>3</sub>などの擬イルメナイト構造（Pseudo-ilmenite）、P b N b<sub>3</sub>O<sub>6</sub>、B a<sub>2</sub>N a N b<sub>5</sub>O<sub>15</sub>などのタングステン・ブロンズ（T B）構造（Tungsten-bronze）、S r B i<sub>2</sub>T a<sub>2</sub>O<sub>9</sub>、B i<sub>4</sub>T i<sub>3</sub>O<sub>12</sub>などのビスマス層状構造（Bismuth layer-structure ferroelectric, BLSF）等、L a<sub>2</sub>T i<sub>2</sub>O<sub>7</sub>などのパイロクロア構造（Pyrochlore）に分類される。

#### 【0012】

また、高分子強誘電体は、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）を始め、フッ化ビニリデン（P D V）と三フッ化エチレンの共重合体のP（V D F／T r E F）などがあり、高分子の重合反応により作製される。強誘電体に関しての詳しくは、非特許文献3を参考されたい。

#### 【0013】

上述した強誘電体材料のうち、F e R A Mには主に酸化物強誘電体が使用される。さらに、酸化物強誘電体の中でよく使用されているのは、ペロブスカイト構造を持つ強誘電体（以下、ペロブスカイト型強誘電体と呼ぶ）の中でもP b（Z r，T i）O<sub>3</sub>（P Z T）で代表される鉛系強誘電体である。しかしながら、鉛含有物や鉛酸化物は、労働安全衛生法により規制される材料であり、生態への影響や環境負荷の増大などが懸念される。このため欧米では、生態学的見知及び公害防止の面から規制対象となりつつある。

#### 【0014】

近年の環境負荷軽減の必然性から、非鉛系（無鉛）で鉛系強誘電体の性能に匹敵する強誘電体材料が世界的に注目されており、この中でも無鉛ペロブスカイト型強誘電体やビスマス層状構造強誘電体（B L S F）が有望とされている。しかし、鉛系強誘電体に比べ分極量が小さく成膜法・加工法ともに課題が多いのも事実である。

#### 【0015】

フラッシュメモリの代わりとして期待されるF e R A Mには、主に、スタック型とF E T型に分類される。スタック型は、1トランジスタ1キャパシタ型F e R A Mとも呼ばれ、この構造から図13に示すようなスタック型キャパシタを持つものと、プレーナ型キャパシタを持つもの、立体型キャパシタを持つものがある。また、スタック型には、1トランジスタ1キャパシタ型F e R A Mやこれを2つ重ねて安定動作化させた2トランジスタ2キャパシタ型F e R A Mがある。

#### 【0016】

図13に示すスタック型のF e R A Mは、半導体基板1301の上に、ソース1302、ドレイン1303、ゲート絶縁膜1304を介して設けられたゲート電極1305より

なるMOSトランジスタを備え、MOSトランジスタのソース・ドレイン間に、上部電極1311、強誘電体からなる誘電体層1312、上部電極1313からなるキャパシタが接続している。図13の例では、ソース電極1306により上記キャパシタがソース1302に接続している。また、ドレイン1303にはドレイン電極1307が接続し、電流計が接続している。

#### 【0017】

これらの構造は、強誘電体からなる誘電体層1312の分極の向きをソース・ドレイン間（チャンネル1321）に流れる電流として検出することで、「1」あるいは「0」のデータとして取り出す機能を持っている。強誘電体の分極は、電圧を印加してなくても保持できることから不揮発性を有するが、この構造では、データ読み出し時にデータを破壊してしまい、データの再書き込みが必要となり高速性にかけるという問題や、1つの素子の占有する面積が大きいと、高集積化には向かないという欠点がある。

#### 【0018】

上述したスタック型FeRAMに対し、FET型FeRAMは、次世代を担うFeRAMとして期待されている。FET型FeRAMは、1トランジスタ型FeRAMとも呼ばれ、この構造から、MOSFETのゲート電極とチャンネル領域のゲート絶縁膜の代わりに強誘電体膜を配置したMFS（Metal-ferroelectric-semiconductor）型FeRAM、MOSFETのゲート電極の上に強誘電体膜を配置したMFMS（Metal-ferroelectric-metal-insulator-semiconductor）型FeRAM、さらにMOSFETのゲート電極とゲート絶縁膜の間に強誘電体膜を配置した図14に示すようなMFI S（Metal-ferroelectric-insulator-semiconductor）型FeRAMなどの1トランジスタ型FeRAMがある（非特許文献4参照）。

#### 【0019】

図14に示すMFI Sでは、半導体基板1401の上に、ソース1402、ドレイン1403を備え、ソース・ドレイン間に配置されたゲート絶縁膜1404の上に、強誘電体からなる誘電体層1405を備え、誘電体層1405の上にゲート電極1406を備える。ソース1402にはソース電極1407を介してソース電圧が印加され、ドレイン1403にはドレイン電極1408を介して電流計が接続している。

#### 【0020】

これらのFeRAMは、MOSFETの動作に強誘電体の分極を適用させたものであり、分極の状態により、ゲート絶縁膜1404直下の半導体表面にチャンネル1421が形成される場合と、形成されない場合との状態を作り出し、このときのソース・ドレイン間の電流値を読み取り、電気的なデジタル信号の「1」あるいは「0」として取り出す機能を持っている。

#### 【0021】

FET型FeRAMでは、動作原理から、データ読み出しを行っても、強誘電体の分極量は変化しないことから非破壊読み出しが可能であり、高速動作が期待されている。また、1トランジスタ1キャパシタ型FeRAMに比べて専有面積も小さくできることから、高集積化に有利である特徴を持つ。しかしながら、実際には、1トランジスタ型FeRAMのうちMFI S型FeRAM（図14）では、強誘電体膜と半導体の間にゲート絶縁膜があるために、強誘電体の分極量を打ち消すような減分極電界が発生する。

#### 【0022】

さらに、上述した構成を実現するためには、一般的に非晶質（アモルファス）である絶縁膜の上に、分極特性と配向性を持つ高品質な高誘電体を成膜することになる。ところが、後に説明する既存の成膜手法を用いては、絶縁膜上に高配向性の強誘電体を形成することが難しかった。このため、従来技術で作製されたMFI S型FeRAMは、減分極電界により分極が持ちこたえることができず、長時間のデータ保持ができなかった。さらに、半導体の上に形成する絶縁膜の品質が乏しい場合、電界により生じるリーク電流によって、強誘電体の分極量がさらに低下してしまう。これらのために、現状のMFI S型FeRAMにおいては、メモリとしての動作のデータ保持期間（データ寿命）が10日程度に留

よつてわり、大用にははこ運いのが坑伏である。

#### 【0023】

ところで、MF MIS型FeRAMにおいては、結晶の金属電極(PtやSrRuO<sub>2</sub>などが一般的)の上に強誘電体を形成できるため、MFI S型FeRAM構造のように絶縁膜の上に強誘電体を形成する必要がなく高品質な成膜ができる。しかしながら、強誘電体は、金属上に対してもいまだ安定した成膜方法が提案されておらず、やはり、半導体上の絶縁膜による減分極電界による分極低下が問題となり長期のメモリ保持が実現されていない。

#### 【0024】

一方、MFS型FeRAMでは、半導体上の絶縁膜を必要としないために、原理的に減分極電界による分極の低下を回避できる。しかし、ゾルゲル法やMOCVD法などの強誘電体成膜方法では高温の成膜温度が必要となるために、Siなどの半導体表面が酸化又は変質してしまい、界面に酸化膜や欠陥を多く形成してしまう。この結果、半導体と強誘電体との界面に酸化膜(界面酸化膜)が形成されてしまった場合、MFI S型FeRAMと同様に減分極電界が生じてしまう。

#### 【0025】

界面酸化膜が形成されなくても、界面に欠陥準位を多く形成した場合、電荷蓄積の電荷の影響が大きくなり、正確なメモリ動作ができなくなる。また、形成した強誘電体膜の品質が低い場合、膜中にリーク電流が流れてしまい長期間の分極特性を保持できないことが多く報告されている。

#### 【0026】

上述したFeRAMなどでは、基体上への酸化物強誘電体の形成が重要である。現在までに様々な形成装置及び種々の薄膜形成方法が試みられている。例えば、ゾルゲル(sol-gel)法と有機金属熱分解(Metal-organic deposition, MOD)を含む化学溶液堆積法(Chemical solution deposition, CSD)、有機金属化学気相堆積法(Metal-organic chemical vapor deposition, MOCVD又はMOVPE)、パルス・レーザー・デポジション(Pulsed laser deposition, PLD)、液体ミスト化学堆積法(Liquid source misted chemical deposition, LSMCD)、電気泳動堆積法(Electro-phoretic deposition, EPD)、高周波スパッタリング法(rf-sputtering、RFスパッタ法やマグネトロンスパッタ法とも呼ぶ)、ECRスパッタ法(Electron cyclotron resonance sputtering)などが挙げられる。

#### 【0027】

これらの成膜方法のうち主流となっているのは、ゾルゲル法やMOD法と呼ばれるCSD法である。CSD法は、強誘電体の基材を有機溶媒に溶解し、これを基体に塗布・焼結を繰り返して膜を形成する方法であり、簡便で比較的大面積に強誘電体膜が形成できるのが特徴である。CSD法は、塗布する溶液の組成を制御することで任意の組成を持つ強誘電体膜が形成でき、多くの研究機関から報告がなされている。

#### 【0028】

しかし、塗布する基体によっては濡れ性が悪く形成できないこともあること、形成した膜中に溶液に用いる溶媒が残されてしまい良好な膜質が得られないことなどの問題がある。また、CSD法では、焼結させるための温度を強誘電体膜のキュリー温度よりも高くする必要があるので、温度や雰囲気の影響が大きい場合、良好な特性の膜が全く得られないといった問題を抱える。

#### 【0029】

また、CSD法以外の方法による強誘電体膜の形成も試みられている。例えば、エキシマレーザーなどの強力なレーザー光源で強誘電体原料のターゲットをスパッタすることで、良好な膜質の強誘電体膜が形成できるPLD法が注目されている。しかし、この方法では、ターゲット面内においてレーザーが照射される部分の面積は非常に小さく、小さな照射面からスパッタされて供給される原料に大きな分布が生じる。このためにPLD法では、基体に形成される強誘電体の膜厚・膜質などに大きな面内分布を生じ、また、同一条件で形成しても全く異なった特性になるなど、再現性について大きな問題がある。



ただし、この特性は、条件を詳細に検討するのには向いており、この特性を生かして成膜特性を検討する手法としてコンピナトリアル法が注目されている。しかしながら、工業的な観点からは、大面積に再現性よく形成できる手法が必須であり、現在のPLD法は、工業的な使用は困難であるといえる。また、他の薄膜形成技術として、MOCVD法による膜形成技術がある。MOCVD法は、化合物半導体の結晶成長に多く用いられており、大きな面積の基板の上に結晶性のよい膜を形成可能であり、また、段差被覆性にも優れている。このため、前述したような強誘電体の膜形成への適用についても、多くの研究や開発がなされている。しかしながら、MOCVD法は、有機金属を原料として用いるため、膜中に炭素原子や水素原子が残留することによる汚染が大きな課題となっている。また、一般には、有機金属材料は、取り扱いが容易ではないという問題がある。

## 【 0 0 3 1 】

上述した種々の膜形成方法に対し、強誘電体膜の形成方法としてスパッタリング法（単にスパッタ法ともいう）が注目されている。スパッタ法は、危険度の高いガスや有毒ガスなどを用いることなく、堆積する膜の表面凹凸（表面モフォロジ）が比較的良いなどの理由により、有望な成膜装置・方法の1つになっている。スパッタ法において、化学量論的組成の強誘電体膜を得るための優れた装置・方法として、酸素ガスや窒素ガスを供給し、膜中の酸素や窒素が欠落するのを防止する反応性スパッタ装置・方法が有望である。

## 【 0 0 3 2 】

従来から使用されているRFスパッタ法（従来スパッタ法）において、酸化物強誘電体を堆積するときには、対象となる化合物（焼結体）ターゲットを用いる。しかしながら、従来スパッタ法では、不活性ガスとしてアルゴン、反応性ガスとして酸素を用いて酸化物強誘電体を形成した場合、基板上に形成された強誘電体膜中の酸素が充分に取り込まれずに、良好な膜質の強誘電体を得られないという問題があった。

## 【 0 0 3 3 】

このため、強誘電体を堆積した後に、加熱炉などを用いた酸素中でのアニーリングと呼ばれる加熱処理により、基体の上に形成した強誘電体膜の膜質を改善する必要があった。従って、上記従来スパッタ法では、アニーリングという工程が追加され、製造プロセスに煩雑性が増すという問題があった。また、このアニーリング工程では、一定の膜質を得るようには制御するため、温度などの条件を厳密に管理する必要があった。加えて、形成する膜の材質によっては、アニーリング処理を行うことができない場合もあった。

## 【 0 0 3 4 】

また、スパッタ膜の膜品質を改善する方法として、電子サイクロトロン共鳴（ECR）によりプラズマを発生させ、このプラズマの発散磁界を利用して作られたプラズマ流を基板に照射し、同時に、ターゲットと接地間に高周波又は負の直流電圧を印加し、上記ECRで発生させたプラズマ流中のイオンをターゲットに引き込み衝突させてスパッタリングし、膜を基板に堆積させるECRスパッタ法がある。

## 【 0 0 3 5 】

従来のスパッタ法では、0.1Pa程度以上のガス圧力でないと安定なプラズマは得られないのに対し、ECRスパッタ法では、安定なECRプラズマが0.01Pa台の圧力で得られる特徴をもつ。また、ECRスパッタ法は、高周波又は負の直流高電圧により、ECRにより生成した粒子をターゲットに当ててスパッタリングを行うため、低い圧力でスパッタリングができる。

## 【 0 0 3 6 】

ECRスパッタ法では、基板にECRプラズマ流とスパッタされた粒子が照射される。ECRプラズマ流中のイオンは、発散磁界により10eVから数10eVのエネルギーを持っている。また、気体が分子流として振る舞う程度の低い圧力でプラズマを生成・輸送しているため、基板に到達するイオンのイオン電流密度も大きく取れる。従って、ECRプラズマ流中のイオンは、スパッタされて基板上に飛来した原料粒子にエネルギーを与えると共に、原料粒子と酸素との結合反応を促進することとなり、堆積した膜の膜質が改善

【0037】

ECRスパッタ法では、低い基板温度で高品質の膜が形成できることが特徴となっている。ECRスパッタ法でいかに高品質な薄膜を堆積し得るかは、例えば、特許文献2、特許文献3や、非特許文献5を参照されたい。さらに、ECRスパッタ法は、膜の堆積速度が比較的安定しているため、ゲート絶縁膜などの極めて薄い膜を、膜厚の制御よく形成するのに適している。また、ECRスパッタ法で堆積した膜の表面モフォロジは、原子スケールのオーダーで平坦である。従って、ECRスパッタ法は、高誘電率ゲート絶縁膜の形成するだけでなく、前述したFeRAMに必要な強誘電体膜の形成や金属電極膜の形成にとって有望な方法であると言える。

【0038】

ECRスパッタ法を用いた強誘電体膜の検討についてもいくつか報告されている。例えば、特許文献4、特許文献5、非特許文献6では、バリウム又はストロンチウムを含む強誘電体の製造について報告している。また、非特許文献7では、 $Ba_2NaNi_5O_{15}$ の製造について報告している。さらに、非特許文献8では、 $Bi_4Ti_3O_{12}$ の製造について報告している。

【0039】

しかしながら、従来では、ECRスパッタ法を用いても、先人らは従来スパッタ法と同様の方法として捉えた思想により条件を選択し、強誘電体材料からなる膜を形成しようとしていた。このため、従来では、ECRスパッタ法を用いて強誘電体膜を形成しても、FeRAMに適用できる良好な強誘電性を示すことができなかった。

【0040】

上述したようなメモリを取り巻く状況に対し、強誘電体の分極量により半導体の状態を変化させる（チャンネルを形成する）などの効果によりメモリを実現させるのではなく、図15に示すように、半導体基板1501の上部に直接形成した強誘電体層1502の抵抗値を変化させ、結果としてメモリ機能を実現する技術が提案されている（特許文献6参照）。強誘電体層1502の抵抗値の制御は、電極1503と電極1504との間に電圧を印加することで行う。

【0041】

【特許文献1】特開平8-031960号公報

【特許文献2】特許第2814416号公報

【特許文献3】特許第2779997号公報

【特許文献4】特開平10-152397号公報

【特許文献5】特開平10-152398号公報

【特許文献6】特開平7-263646号公報

【特許文献7】特開2003-77911号公報

【非特許文献1】サイモン・ジー著、「フィジクス・オブ・セミコンダクター・デバイス」、1981年、(S.M.Sze, "Physics of Semiconductor Devices", John Wiley and Sons, Inc.)

【非特許文献2】舛岡富士雄著、応用物理、73巻、第9号、頁1166、2004年。

【非特許文献3】塩寄忠 監修、「強誘電体材料の開発と応用」、シーエムシー出版

【非特許文献4】猪俣浩一郎、田原修一、有本由弘編、「MRAM技術ー基礎からLSI応用までー」、サイベック

【非特許文献5】天沢他のジャーナルオブバキュームサイエンスアンドテクノロジー、第B17巻、第5号、2222頁、1999年(J. Vac. Sci. Technol., B17, no. 5, 2222(1999)).

【非特許文献6】松岡らのジャーナル・アプライド・フィジクス、第76巻、第3号、1768頁、1994年(J. Appl. Phys., 76(3), 1768, (1994)).

【非特許文献7】渡津らの「粉体及び粉末冶金」、第44号、86頁、1997年

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0042】

ところで、上述したように強誘電体の薄膜を用いた複数の素子は、多くの場合同一の基板の上にモノリシックに集積して用いられている。このように複数の素子を集積する場合、たとえば、図16(a)に示すように、基板1601の上に、絶縁層1602を介し、下部電極1603、強誘電体層1604、上部電極1606からなる複数の素子を配列し、隣り合う素子の間に素子分離絶縁層1605を備え、素子の間を分離している。また、図16(b)に示すように、基板1601の上に、絶縁層1602を介して下部電極層1613を備え、この上に、強誘電体層1604、上部電極1606からなる複数の素子を配列し、隣り合う素子の間に素子分離絶縁層1605を備え、素子の間を分離している。

【0043】

これらの構造は、次のようにして製造されている。まず、図17(a)に示すように、基板1601の上に絶縁層1602が形成された状態とし、ついで、絶縁層1602の上に、金属膜1623が形成された状態とする。次に、図17(b)に示すように、強誘電体薄膜1614が、金属膜1623の上に形成された状態とする。ついで、図17(c)に示すように、金属膜1615が、強誘電体薄膜1614の上に形成された状態とする。

【0044】

次に、図17(d)に示すように、金属膜1615の上に、複数のマスクパターン1620が形成された状態とする。次に、マスクパターン1620をマスクとして金属層1615、強誘電体薄膜1614、及び金属膜1623を選択的にエッチング除去し、図17(e)に示すように、下部電極1603、強誘電体層1604、及び上部電極1606からなる複数の素子が、絶縁層1602の上に形成された状態とする。この後、マスクパターン1620を除去し、各素子の間に絶縁材料を堆積することなどにより、図17(f)に示すように、各素子間に、素子分離絶縁層1605が形成された状態とする。

【0045】

また、マスクパターン1620をマスクとして金属層1615及び強誘電体薄膜1614を選択的にエッチング除去し、図17(e')に示すように、強誘電体層1604、及び上部電極1606からなる複数の素子が、下部電極層1613の上に形成された状態とする。この後、マスクパターン1620を除去し、各素子の間に絶縁材料を堆積することなどにより、図17(f')に示すように、各素子間に、素子分離絶縁層1605が形成された状態とする。

【0046】

上述したように、従来の素子分離では、強誘電体層となる薄膜を形成し、この薄膜を加工して複数の素子部分を形成し、この後、各素子間に素子分離のための絶縁層を形成している。従って、従来では、素子分離の構造を得るために、多くの薄膜の形成工程及び薄膜の加工工程が必要となり、工程数の増大を招いていた。特に、加工の工程では、一般には、フォトリソグラフィとエッチング技術とが用いられているため、一回のパターン形成のために、非常に多くの工程が必要となる。

【0047】

本発明は、以上のような問題点を解消するためになされたものであり、強誘電性を示すなどの特性を有する金属酸化物薄膜を用いた素子の分離構造が、多くの工程を必要とせず形成できるようにすることを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0048】

本発明に係る素子分離構造は、基板の上に形成された非晶質状態の非晶質層と、この非晶質層の上に形成されて結晶状態の導電性材料から構成された下部電極、この下部電極の上に形成されて少なくとも2つの金属を含んだ金属酸化物から構成された金属酸化物層、

この金属酸化物層の上に形成された上部電極が、ついで形成された複数の系と、これらの系との間の非晶質層の上に形成されて金属酸化物から構成された分離層とを少なくとも備えるようにしたものである。非晶質層の上に形成された金属酸化物から構成された分離層は、金属酸化物層よりも抵抗が高い。

#### 【0049】

上記素子分離構造において、金属酸化物は、印加された電気信号により抵抗値が変化するものであり、金属酸化物は、第1電圧値以上の電圧印加により第1抵抗値を持つ第1状態となり、第1電圧とは極性の異なる第2電圧値以下の電圧印加により第1抵抗値より低い第2抵抗値を持つ第2状態となるものである。例えば、金属酸化物は、少なくとも第1金属及び酸素から構成された基部層と、第1金属、第2金属、及び酸素の化学量論的組成の結晶からなり、基部層の中に分散された複数の微結晶粒と、第1金属、第2金属、及び酸素の柱状結晶とを含み、分離層は、少なくとも第1金属及び酸素から構成された基部層と、第1金属、第2金属、及び酸素の化学量論的組成の結晶からなり、基部層の中に分散された複数の微結晶粒を含むものである。

#### 【0050】

なお、基部層は、第1金属、第2金属、及び酸素から構成され、化学量論的組成に比較して第2金属の組成比が小さいものである。また、基部層に接して配置され、少なくとも第1金属、及び酸素から構成され、柱状結晶及び非晶質の少なくとも1つである金属酸化物単一層を備える場合もある。金属酸化物単一層は、第1金属、第2金属、及び酸素から構成され、化学量論的組成に比較して第2金属の組成比が小さく、また、金属酸化物単一層は、微結晶粒を含まない。例えば、第1金属はチタンであり、第2金属はビスマスであり、基部層は、化学量論的組成に比較して過剰なチタンを含む層からなる非晶質状態である。

#### 【0051】

上記素子分離構造において、下部電極は、金属から構成されたものであればよい。また、非晶質層は、絶縁材料から構成されたものであればよい。また、非晶質層は、非晶質状態の導電性材料から構成されたものであってもよく、この場合、非晶質層は、金属を含む化合物から構成されたものであればよい。

#### 【0052】

また、本発明に係る素子分離構造の製造方法方法は、基板の上に非晶質状態の非晶質層が形成された状態とする第1工程と、結晶状態の導電性材料から構成された複数の下部電極が、非晶質層の上に形成された状態とする第2工程と、各々の下部電極の上に形成されて少なくとも2つの金属を含んだ金属酸化物から構成された複数の金属酸化物層が形成され、かつ下部電極の間の非晶質層の上に金属酸化物から構成された分離層が形成された状態とする第3工程と、各々の金属酸化物層の上に形成された複数の上部電極が形成され、下部電極、金属酸化物層、及び上部電極から構成された複数の素子が非晶質層の上に形成された状態とする第4工程とを少なくとも備え、金属酸化物層及び分離層は、所定の組成比で供給された不活性ガスと酸素ガスとからなる第1プラズマを生成し、第1金属と第2金属とから構成されたターゲットに負のバイスを印加して第1プラズマより発生した粒子をターゲットに衝突させてスパッタ現象を起こし、ターゲットを構成する材料を基板の上に堆積することで、下部電極及び非晶質層の上に同時に形成され、第1プラズマは、電子サイクロトロン共鳴により生成されて発散磁界により運動エネルギーが与えられた電子サイクロトロン共鳴プラズマであり、基板は所定温度に加熱された状態としたものである。

#### 【発明の効果】

#### 【0053】

以上説明したように、本発明によれば、同じ金属酸化物から金属酸化物層と分離層とが構成され、また、これらを同時に形成するようにしたので、強誘電性を示すなどの特性を有する金属酸化物薄膜を用いた素子の分離構造が、多くの工程を必要とせずに形成できるようになるという優れた効果を有する。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

以下、本発明の実施の形態について図を参照して説明する。図1は、本発明の実施の形態における素子分離構造の構成例を概略的に示す模式的な断面図である。図1に示すように、図1に示す素子分離構造は、例えば、単結晶シリコンからなる基板101の上に絶縁層102を備え、この上に形成された下部電極103、膜厚30～200nm程度の金属酸化物層104、上部電極106からなる複数の素子が、分離層105により絶縁分離されているようにしたものである。金属酸化物層104は、結晶性材料から構成された下部電極103の上に形成され、分離層105は、非晶質材料から構成された絶縁層102の上に形成されている。

## 【 0 0 5 5 】

金属酸化物層104と分離層105とは、例えば、 $\text{Bi}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{O}$ から構成され、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の化学量論的組成の結晶からなる粒径3～15nm程度の複数の微結晶粒を含む。また、金属酸化物層104は、上記微結晶粒に加え、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の化学量論的組成の柱状結晶が共存している。上述した構成とされた分離層105は、金属酸化物層104に比較して電気抵抗が大きく、絶縁破壊する耐圧が大きい。一方、金属酸化物層104は、後述するように、低抵抗状態と高抵抗状態の2つの安定状態が存在し、金属酸化物層104による素子は、2つの状態が保持される機能素子である。

## 【 0 0 5 6 】

次に、図1に示す素子分離構造の製造方法例について説明する。まず、図2(a)に示すように、主表面が面方位(100)で抵抗率が $1\sim 2\Omega\cdot\text{cm}$ のp形のシリコンからなる基板101を用意し、基板101の表面を硫酸と過酸化水素水の混合液と純水と希フッ化水素水とにより洗浄し、このあと乾燥させる。ついで、洗浄・乾燥した基板101の上に、絶縁層102が形成された状態とする。絶縁層102の形成では、例えば、ECRスパッタ装置を用い、ターゲットとして純シリコン( $\text{Si}$ )を用い、プラズマガスとしてアルゴン( $\text{Ar}$ )と酸素ガスをを用いたECRスパッタ法により行えばよい。ECRスパッタ法により、シリコンからなる基板101の上に、表面を覆う程度に $\text{Si}-\text{O}$ 分子によるメタルモードの絶縁層102を形成する。

## 【 0 0 5 7 】

例えば、 $10^{-5}\text{Pa}$ 台の内部圧力に設定されているプラズマ生成室内に流量20sccm程度で $\text{Ar}$ ガスを導入し、内部圧力を $10^{-3}\sim 10^{-2}\text{Pa}$ 程度にし、ここに、 $0.0875\text{T}$ の磁場と $2.45\text{GHz}$ のマイクロ波(500W程度)とを供給して電子サイクロトロン共鳴条件とすることで、プラズマ生成室内に $\text{Ar}$ のプラズマが生成された状態とする。なお、sccmは流量の単位あり、 $0^\circ\text{C}\cdot 1\text{気圧}$ の流体が1分間に $1\text{cm}^3$ 流れることを示す。また、 $\text{T}$ (テスラ)は、磁束密度の単位であり、 $1\text{T}=10000$ ガウスである。

## 【 0 0 5 8 】

上述したことにより生成されたプラズマは、磁気コイルの発散磁場によりプラズマ生成室より処理室の側に放出される。また、プラズマ生成室の出口に配置されたシリコンターゲットに、高周波電源より $13.56\text{MHz}$ の高周波電力(例えば500W)を供給する。このことにより、シリコンターゲットに $\text{Ar}$ イオンが衝突してスパッタリング現象が起これ、 $\text{Si}$ 粒子が飛び出す。シリコンターゲットより飛び出した $\text{Si}$ 粒子は、プラズマ生成室より放出されたプラズマ、及び導入されてプラズマにより活性化された酸素ガスと共にシリコンからなる基板101の表面に到達し、活性化された酸素により酸化され二酸化シリコンとなる。以上のことにより、基板101上に二酸化シリコンからなる例えば100nm程度の膜厚の絶縁層102が形成された状態とすることができる。

## 【 0 0 5 9 】

なお、絶縁層102は、この後に形成する各電極に電圧を印加した時に、基板101に電圧が洩れて、所望の電気的特性に影響することないように絶縁を図るものである。例えば、シリコン基板の表面を熱酸化法により酸化することで形成した酸化シリコン膜を絶縁層102として用いるようにしてもよい。絶縁層102は、絶縁性が保てればよく、酸化シリコン以外の他の絶縁材料から構成してもよく、また、絶縁層102の膜厚は、10

シリコンに限らず、これより厚くてもよく、薄くてもよい。絶縁層102は、上述したECRスパッタによる膜の形成では、基板101に対して加熱はしていないが、基板101を加熱しながら膜の形成を行ってもよい。

#### 【0060】

以上のようにして絶縁層102を形成した後、今度は、ターゲットとして純ルテニウム(Ru)を用いた同様のECRスパッタ法により、絶縁層102の上にルテニウム膜を形成する。Ru膜の形成について詳述すると、Ruからなるターゲットを用いたECRスパッタ装置において、例えば、まず、絶縁層を形成したシリコン基板を400℃に加熱し、また、プラズマ生成室内に、例えば流量7 sccmで希ガスであるArガスを導入し、加えて、例えば流量5 sccmでXeガスを導入し、プラズマ生成室の内部を、例えば $10^{-2} \sim 10^{-3}$  Paの圧力に設定する。

#### 【0061】

ついで、プラズマ生成室内に電子サイクロトロン共鳴条件の磁場を与え、この後、2.45 GHzのマイクロ波(例えば500 W)をプラズマ生成室内に導入し、プラズマ生成室にArとXeのECRプラズマが生成した状態とする。生成されたECRプラズマは、磁気コイルの発散磁場によりプラズマ生成室より処理室側に放出される。また、プラズマ生成室の出口に配置されたルテニウムターゲットに、13.56 MHzの高周波電力(例えば500 W)を供給する。このことにより、スパッタリング現象が起き、ルテニウムターゲットよりRu粒子が飛び出す。ルテニウムターゲットより飛び出したRu粒子は、基板101の絶縁層102表面に到達して堆積する。

#### 【0062】

以上のことにより、絶縁層102の上に、例えば10 nm程度の膜厚のRuからなる金属膜が形成できる。ついで、金属膜を公知のリソグラフィ技術とエッチング技術とによりパターンニングすることで、図2(a)に示すように、各々が離間して配置された複数の下部電極103が形成された状態とする。例えば、ルテニウムは、酸素プラズマ、オゾン、及び酸素ラジカルなどを照射することにより、高い蒸気圧を持つルテニウム酸化物( $\text{RuO}_2$ 、 $\text{RuO}_4$ など)を形成することが知られている。この性質を用いることにより、マスクを介した上記照射によりルテニウムを酸化することで、選択的なエッチングが可能である。

#### 【0063】

ただし、酸素プラズマ、オゾン、及び酸素ラジカルを用いるこのドライエッチングでは、等方的なエッチング処理となり、エッチングされた断面の形状に、いわゆるアンダーカットが入る場合がある。これを避けるため、酸素にアルゴンが添加されたガスのプラズマを照射してもよい。このことによりエッチングに異方性を持たせれば、アンダーカットの入らない形状のパターン形成が可能となる。

#### 【0064】

なお、下部電極103は、この後に形成する上部電極106との間に電圧を印加した時に、金属酸化物層104に電圧が印加できるようにするものである。従って、導電性が持てればルテニウム以外から下部電極103を構成してもよく、例えば、白金から下部電極103を構成してもよい。ただし、二酸化シリコンの上に白金膜を形成すると剥離しやすいことが知られているが、これを防ぐためには、チタン層や窒化チタン層もしくはルテニウム層などを介して白金層を形成する積層構造とすればよい。また、白金は、ルテニウムのように酸素プラズマではエッチングされないが、公知のリフトオフ法を用いることにより、電極形成のためのパターンニングが可能である。また、下部電極103の膜厚も10 nmに限るものではなく、これより厚くてもよく薄くてもよい。

#### 【0065】

ところで、上述したようにECRスパッタ法によりRuの膜を形成するときに、基板101を400℃に加熱したが、加熱しなくても良い。ただし、加熱を行わない場合、ルテニウムの二酸化シリコンへの密着性が低下するため、剥がれが生じる恐れがあり、これを防ぐために、基板を加熱して膜を形成する方が望ましい。



以上のようにして下部電極103を形成した後、BiとTiの割合が4：3の酸化物焼結体（Bi—Ti—O）からなるターゲットを用い、プラズマガスとしてアルゴン（Ar）と酸素ガスとを用いたECRスパッタ法により、図2（b）に示すように、下部電極103の上には金属酸化物層104が形成され、絶縁層102の上には分離層105が形成された状態とする。金属酸化物層104及び分離層105の形成について説明すると、まず、400℃～450℃の範囲に基板101が加熱されている状態とする。また、プラズマ生成室内に、例えば流量20sccmで希ガスであるArガスを導入し、例えば $10^{-3}$ Pa～ $10^{-2}$ Pa台の圧力に設定する。この状態で、プラズマ生成室に電子サイクロトロン共鳴条件の磁場を与え、この後、2.45GHzのマイクロ波（例えば500W）をプラズマ生成室に導入し、このマイクロ波の導入により、プラズマ生成室にECRプラズマが生成された状態とする。

#### 【0067】

生成されたECRプラズマは、磁気コイルの発散磁場によりプラズマ生成室より処理室側に放出される。また、プラズマ生成室の出口に配置された焼結体ターゲットに、13.56MHzの高周波電力（例えば500W）を供給する。このことにより、焼結体ターゲットにAr粒子が衝突してスパッタリング現象を起こし、Bi粒子とTi粒子が飛び出す。焼結体ターゲットより飛び出したBi粒子とTi粒子は、プラズマ生成室より放出されたECRプラズマ、及び、放出されたECRプラズマにより活性化した酸素ガスと共に、加熱されている絶縁層102及び下部電極103の表面に到達し、活性化された酸素により酸化される。

#### 【0068】

なお、反応ガスとしての酸素（O<sub>2</sub>）ガスは、以降にも説明するようにArガスとは個別に導入され、例えば、例えば流量1sccmで導入されている。焼結体ターゲットは酸素を含んでいるが、酸素を供給することにより堆積している膜中の酸素不足を防ぐことができる。以上に説明したECRスパッタ法による膜の形成で、例えば、膜厚40nm程度の金属酸化物層104及び分離層105が形成された状態が得られる（図2（b））。ここで、非晶質（非結晶）状態である絶縁層102の上に形成された分離層105は、Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>の化学量論的組成の結晶からなる粒径3～15nm程度の複数の微結晶粒を含む状態となる。これに対し、結晶状態である下部電極103の上に形成された金属酸化物層104は、上記微結晶粒に加え、Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>の化学量論的組成の柱状結晶が共存した状態となる。

#### 【0069】

次に、図2（c）に示すように、金属酸化物層104及び分離層105の上に、例えばAuからなる金属膜116が形成された状態とする。次に、図2（d）に示すように、よく知られたリソグラフィ技術により、素子となる部分の上にレジストパターン120が形成された状態とする。次に、レジストパターン120をマスクとしたドライエッチングにより金属膜116をパターンニングすることで、図2（e）に示すように、金属酸化物層104の上に上部電極106が形成された状態とする。この後、レジストパターン120を除去することで、図1に示す素子分離構造が得られる。なお、上部電極106は、例えば、Ru、Pt、TiNなどの他の金属材料や導電性材料を用いるようにしてもよい。なお、Ptを用いた場合、密着性が悪く剥離する可能性があるので、Ti—Pt—Auなどの剥離し難い構造とし、この上でフォトリソグラフィによるパターンニング処理をして電極として形成する必要がある。

#### 【0070】

以上に説明したECRスパッタによる各層の形成は、図3に示すようなECRスパッタ装置を用いればよい。図3に示すECRスパッタ装置について説明すると、まず、処理室201とこれに連通するプラズマ生成室202とを備えている。処理室201は、図示していない真空排気装置に連通し、真空排気装置によりプラズマ生成室202とともに内部が真空排気される。処理室201には、膜形成対象の基板101が固定される基板ホルダ

204が取り付けられている。基板ホルダ204は、図示しない傾斜回転機構により所望の角度に傾斜し、かつ回転可能とされている。基板ホルダ204を傾斜して回転させることで、堆積させる材料による膜の面内均一性と段差被覆性とを向上させることが可能となる。

#### 【0071】

また、処理室201内のプラズマ生成室202からのプラズマが導入される開口領域において、開口領域を取り巻くようにリング状のターゲット205が備えられている。ターゲット205は、絶縁体からなる容器205a内に載置され、内側の面が処理室201内に露出している。また、ターゲット205には、マッチングユニット221を介して高周波電源222が接続され、例えば、13.56MHzの高周波が印加可能とされている。ターゲット205が導電性材料の場合、直流の負電圧を印加するようにしても良い。なお、ターゲット205は、上面から見た状態で、円形状だけでなく、多角形状態であっても良い。

#### 【0072】

プラズマ生成室202は、真空導波管206に連通し、真空導波管206は、石英窓207を介して導波管208に接続されている。導波管208は、図示していないマイクロ波発生部に連通している。また、プラズマ生成室202の周囲及びプラズマ生成室202の上部には、磁気コイル（磁場形成手段）210が備えられている。これら、マイクロ波発生部、導波管208、石英窓207、真空導波管206により、マイクロ波供給手段が構成されている。なお、導波管208の途中に、モード変換器を設けるようにする構成もある。

#### 【0073】

図3のECRスパッタ装置の動作例について説明すると、まず、処理室201及びプラズマ生成室202内を $10^{-5}$ Paから $10^{-4}$ Paに真空排気した後、不活性ガス導入部211より不活性ガスであるアルゴンガスを導入し、また、反応性ガス導入部212より酸素ガスなどの反応性ガスを導入し、プラズマ生成室202内を例えば $10^{-3}$ ~ $10^{-2}$ Pa程度の圧力にする。この状態で、磁気コイル210よりプラズマ生成室202内に0.0872Tの磁場を発生させた後、導波管208、石英窓207を介してプラズマ生成室202内に2.45GHzのマイクロ波を導入し、電子サイクロトロン共鳴（ECR）プラズマを発生させる。

#### 【0074】

ECRプラズマは、磁気コイル210からの発散磁場により、基板ホルダ204の方向にプラズマ流を形成する。生成されたECRプラズマのうち、電子は磁気コイル210で形成される発散磁場によりターゲット205の中を貫通して基板101の側に引き出され、基板101の表面に照射される。このとき同時に、ECRプラズマ中のプラスイオンが、電子による負電荷を中和するように、すなわち、電界を弱めるように基板101側に引き出され、成膜している層の表面に照射される。このように各粒子が照射される間に、プラスイオンの一部は電子と結合して中性粒子となる。

#### 【0075】

なお、図3の薄膜形成装置では、図示していないマイクロ波発生部より供給されたマイクロ波電力を、導波管208において一旦分岐し、プラズマ生成室202上部の真空導波管206に、プラズマ生成室202の側方から石英窓207を介して結合させている。このようにすることで、石英窓207に対するターゲット205からの飛散粒子の付着が、防げるようになり、ランニングタイムを大幅に改善できるようになる。上述した装置については、特許第2779997号公報、特許第3136386号公報、特許第3136387号公報を参照されたい。

#### 【0076】

次に、ECRスパッタ法により形成される $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 膜の特性について、より詳細に説明する。発明者らは、ECRスパッタ法を用いた $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 膜の形成について注意深く観察を繰り返すことで、温度と導入する酸素流量によって、形成される $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 膜の組成が制御できることを見いだした。なお、このスパッタ成膜では、ピスマスと



が、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の組成を持つように形成された酸化物薄膜単層（ $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ）を用いている。図4は、ECRスパッタ法を用いて $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ を成膜した場合の、導入した酸素流量に対する成膜速度の変化を示した特性図である。また、図4は、基板に単結晶シリコンを用い、基板温度を $420^\circ\text{C}$ とした条件の結果である。

#### 【0077】

図4より、酸素流量が $0\sim 0.5\text{ sccm}$ と小さいとき、酸素流量が $0.5\sim 0.8\text{ sccm}$ の時、酸素流量が $0.8\text{ sccm}$ 以降の時の領域に分かれることがわかる。この特性について、高周波誘導結合プラズマ発光（ICP）分析と透過型電子顕微鏡の断面観察を実施し、成膜された膜を詳細に調べた。調査の結果、酸素流量が $0\sim 0.5\text{ sccm}$ と小さい時には、ターゲット205に $\text{Bi}-\text{Ti}-\text{O}$ の焼結ターゲットを使用しているのにも拘わらず、 $\text{Bi}$ がほとんど含まれない $\text{Ti}-\text{O}$ が主成分の結晶膜が形成されていることが判明した。この酸素領域を酸素領域Aとする。

#### 【0078】

また、酸素流量が $0.8\sim 3\text{ sccm}$ 程度の場合は、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の化学量論的組成の微結晶又は柱状結晶で成膜していることが判明した。この酸素領域を酸素領域Cとする。さらに、酸素流量が $3\text{ sccm}$ 以上の場合には、 $\text{Bi}$ の割合が多い膜となり、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の化学量論的組成からずれてしまうことが判明した。この酸素領域を酸素領域Dとする。さらにまた、酸素流量が $0.5\sim 0.8\text{ sccm}$ の場合は、酸素領域Aの膜と酸素領域Cの中間的な成膜となることが判明した。この酸素領域を酸素領域Bとする。

#### 【0079】

これらの供給する酸素に対して、4つの領域に分かれて、組成変化することは今まで知られておらず、ECRスパッタ法で $\text{Bi}-\text{Ti}-\text{O}$ の焼結ターゲットを用いて $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ を成膜した場合の特徴的な成膜特性であるといえる。この領域を把握した上で、成膜を制御することで所望の組成と膜質の膜が得られることになる。さらに別の厳密な測定結果より、得られた膜が強誘電性を明らかに示す成膜条件は、化学量論的組成が実現できている酸素領域Cであることが判明した。

#### 【0080】

次に、図4中の酸素領域A内の $\alpha$ 、酸素領域B内の $\beta$ 、酸素領域C内の $\gamma$ の酸素流量条件で作製したピスマスチタン酸化物薄膜の状態について、図5を用いて説明する。図5は、作製した薄膜（ピスマスとチタンと酸素とを含む）の断面を透過型電子顕微鏡で観察した結果を示している。図5において、（a）、（b）、（c）、（d）は、顕微鏡写真であり、（a'）、（b'）、（c'）、（d'）は、各々の状態を模式的に示した模式図である。まず、酸素流量を0とした条件 $\alpha$ では、図5（a）及び図5（a'）に示すように、膜全体が柱状結晶から構成されている。条件 $\alpha$ で作製した薄膜の元素の組成状態をEDS（エネルギー分散形X線分光）法で分析すると、ピスマスが含まれていなく、この膜は、酸化チタンであることがわかる。

#### 【0081】

次に、酸素流量を $0.5\text{ sccm}$ とした条件 $\beta$ では、図5（b）及び図5（b'）に示すように、作製した薄膜は2層に分離しており、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の化学量論的組成に比較して過剰なチタンを含む金属酸化物単層144と、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の化学量論的組成に比較して過剰なチタンを含む基部層141とから構成され、基部層141の中に $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の結晶からなる粒径 $3\sim 15\text{ nm}$ 程度の複数の微結晶粒142が分散している状態が確認される。基部層141は、非晶質の状態となっている。

#### 【0082】

次に、酸素流量を $1\text{ sccm}$ とした条件 $\gamma$ では、図5（c）及び図5（c'）に示すように、基部層141の中に微結晶粒142が分散している状態が確認される。ただし、基部層141及び金属酸化物単層144は、ともにほぼピスマスが存在していない状態となっている。以上に示した状態は、成膜時の温度条件が $420^\circ\text{C}$ である。なお、図5（d）及び図5（d'）は、酸素流量を $1\text{ sccm}$ とした条件で作製した膜の観察結果であるが、以降に説明するように、膜形成時の温度条件が異なる。

E C R スパッタ法により形成される  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  膜の特徴は、成膜温度にも関係する。図 6 は、基板温度に対する成膜速度と屈折率の変化を示したものである。図 6 には、図 4 に示した酸素領域 A と酸素領域 C と酸素領域 D に相当する酸素流量の成膜速度と屈折率の変化が示してある。図 6 に示すように、成膜速度と屈折率が、温度に対してともに変化することがわかる。

## 【 0 0 8 4 】

まず、屈折率に注目すると、酸素領域 A、酸素領域 C、酸素領域 D のいずれの領域に関して同様の振る舞いを示すことがわかる。具体的には、約  $250^\circ\text{C}$  程度までの低温領域では、屈折率は約 2 と小さくアモルファス的な特性を示している。 $300^\circ\text{C}$  から  $600^\circ\text{C}$  での中間的な温度領域では、屈折率は、約 2.6 と論文などで報告されているバルクに近い値となり、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  の結晶化が進んでいることがわかる。これらの数値に関しては、例えば、山口らのジャパニーズ・ジャーナル・アプライド・フィジクス、第 37 号、5166 頁、1998 年、(Jpn. J. Appl. Phys., 37, 5166 (1998).) などを参考にさせていただきたい。

## 【 0 0 8 5 】

しかし、約  $600^\circ\text{C}$  を超える温度領域では、屈折率が大きくなり表面モフォロジ（表面凹凸）が大きくなってしまい結晶性が変化しているものと思われる。この温度は、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  のキュリー温度である  $675^\circ\text{C}$  よりも低いが、成膜している基板表面に E C R プラズマが照射されることでエネルギーが供給され、基板温度が上昇して酸素欠損などの結晶性の悪化が発生しているとすれば、上述した結果に矛盾はないものと考ええる。成膜速度の温度依存性についてみると、各酸素領域は、同じ傾向の振る舞いを示すことがわかる。具体的には、約  $200^\circ\text{C}$  までは、温度と共に成膜速度が上昇する。しかし、約  $200^\circ\text{C}$  から  $300^\circ\text{C}$  の領域で、急激に成膜速度が低下する。

## 【 0 0 8 6 】

約  $300^\circ\text{C}$  に達すると成膜速度は  $600^\circ\text{C}$  まで一定となる。この時の各酸素領域における成膜速度は、酸素領域 A が約  $1.5\text{ nm/min}$ 、酸素領域 C が約  $3\text{ nm/min}$ 、酸素領域 D が約  $2.5\text{ nm/min}$  であった。以上の結果から、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  の結晶膜の成膜に適した温度は、屈折率がバルクに近くなり、成膜速度が一定となる領域であり、上述の結果からは、 $300^\circ\text{C}$  から  $600^\circ\text{C}$  の温度領域となる。

## 【 0 0 8 7 】

上述した成膜時の温度条件により、金属酸化物層の状態は変化し、図 5 (c) に示した状態となる酸素流量条件で、成膜温度条件を  $450^\circ\text{C}$  と高くすると、図 5 (d) 及び図 5 (d') に示すように、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  の柱状結晶からなる寸法（グレインサイズ） $20\sim 40\text{ nm}$  程度の複数の柱状結晶部 143 の中に、寸法が  $3\sim 15\text{ nm}$  程度の微結晶粒 142 が観察されるようになる。この状態では、柱状結晶部 143 が、図 5 (c) 及び図 5 (c') に示す基部層 141 に対応している。なお、図 5 に示すいずれの膜においても、XRD (X 線回折法) 測定では、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  の (117) 軸のピークが観測される。また、前述した透過型電子顕微鏡の観察において、微結晶粒 142 に対する電子線回折により、微結晶粒 142 は、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  の (117) 面を持つことが確認されている。

## 【 0 0 8 8 】

一般に、強誘電性を示す材料では、キュリー温度以上では結晶性が保てなくなり、強誘電性が発現されなくなる。例えば、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  などの Bi と Ti と酸素とから構成される強誘電材料では、キュリー温度が  $675^\circ\text{C}$  付近である。このため、 $600^\circ\text{C}$  に近い温度以上になると、E C R プラズマから与えられるエネルギーも加算され、酸素欠損などが起こりやすくなるため、結晶性が悪化し、強誘電性が発現され難くなるものと考えられる。

## 【 0 0 8 9 】

また、X 線回折による解析により、上記の温度領域で、酸素流量 C で成膜した  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  膜は、(117) 配向した膜であることが判明した。このような条件で成膜した

Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>膜は、100℃程度の温度で形成することにより、膜の組成と特性を制御することが可能となる。

#### 【0090】

ところで、金属酸化物層104は、図12に示す状態も観察されている。図12に示す金属酸化物層104は、Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>の化学量論的組成に比較して過剰なチタンを含む金属酸化物単一層144と、複数の微結晶粒142が分散している基部層141との積層構造である。図12に示す状態も、図1(c)及び図5に示す状態と同様に、透過型電子顕微鏡の観察により確認されている。上述した各金属酸化物層の状態は、形成される下層の状態や、成膜温度、成膜時の酸素流量により変化し、例えば、金属材料からなる下地の上では、酸素流量が図6に示すβ条件の場合、図5(b)もしくは図12に示す状態となることが確認されている。

#### 【0091】

上述したように、微結晶粒が観察される成膜条件の範囲において、基部層が非晶質の状態の場合と柱状結晶が観察される場合とが存在するが、いずれにおいても、微結晶粒の状態には変化がなく、観察される微結晶粒は、寸法が3～15nm程度となっている。この微結晶粒が観測される成膜条件の範囲において、図8に示すように、形成する層の下地条件と温度条件とにより、異なる依存性がみられる。まず、「アモルファス」、「微結晶粒が分散」、「分散している微結晶粒と柱状結晶が混在」、「柱状結晶もしくは単結晶の強誘電体」の状態となる温度が、酸化シリコンなどの非結晶材料の上に形成する場合と、ルテニウムなどの結晶材料の上に形成する場合とでは異なる。

#### 【0092】

図8に示すように、非結晶材料の上では、350℃までの成膜条件では「アモルファス」となり、350～500℃の成膜条件では「微結晶粒が分散」となり、500～540℃の成膜条件では「分散している微結晶粒と柱状結晶が混在」となり、540℃以上の成膜条件では「柱状結晶もしくは単結晶の強誘電体」となる。これらに対し、結晶材料の上では、300℃までの成膜条件では「アモルファス」となり、300～450℃の成膜条件では「微結晶粒が分散」となり、450～530℃の成膜条件では「分散している微結晶粒と柱状結晶が混在」となり、530℃以上の成膜条件では「柱状結晶もしくは単結晶の強誘電体」となる。

#### 【0093】

従って、図8の温度領域Tに例示する450～500℃の成膜条件とすることで、非結晶材料の上には「微結晶粒が分散」した膜が形成され、結晶材料の上には、「分散している微結晶粒と柱状結晶が混在」した膜が形成されるようになる。

#### 【0094】

次に、「微結晶粒が分散」した膜と、「分散している微結晶粒と柱状結晶が混在」した膜とについて説明する。まず、ルテニウムからなる下部電極の上に、450℃より低い温度条件で「微結晶粒が分散」した膜（膜厚50nm程度）を形成し、この上に金からなる上部電極が形成されたサンプル素子Aを用意する。また、ルテニウムからなる下部電極の上に、450～500℃の温度条件で「分散している微結晶粒と柱状結晶が混在」した膜（膜厚50nm程度）を形成し、この上に金からなる上部電極が形成されたサンプル素子Bを用意する。

#### 【0095】

上述したサンプル素子Aとサンプル素子Bにおいて、上部電極と下部電極に電圧を印加し、上部電極と下部電極との間に流れる電流の状態を測定した結果を図9(a)に示す。図9(a)に示すように、サンプル素子Aでは、10V程度の電圧が印加されても大きな電流が流れない。これに対し、サンプル素子Bでは、2V程度の電圧が印加されると大きな電流が流れている。このように、「微結晶粒が分散」している膜は、「分散している微結晶粒と柱状結晶が混在」している膜に比較して、電気抵抗が大きく絶縁破壊する耐圧が

へさい。

#### 【0096】

さらに、これらの膜は、成膜初期状態において高電圧を印加することで、図9(a)に示すように電流が流れる状態となった後に、後述するように、印加する電圧により高抵抗状態と低抵抗状態とを繰り返すような電流電圧特性（抵抗変化特性）を備えるようになる。このように、成膜初期状態から抵抗変化特性を示す状態に変化させる初期処理を、以降では電氣的初期化（Electrical Orientation: EO）処理と呼ぶ。

#### 【0097】

「微結晶粒が分散」している膜及び「分散している微結晶粒と柱状結晶が混在」している膜は、EO処理を行うことで、図9(b)に示すような抵抗変化特性を示すようになる。しかしながら、図9(a)に示すように、「微結晶粒が分散」している膜は、EO処理に10V以上の電圧印加が必要となるが、「分散している微結晶粒と柱状結晶が混在」している膜は、2V程度の電圧印加でEO処理が行える。従って、2V程度の印加により「分散している微結晶粒と柱状結晶が混在」している膜をEO処理して抵抗変化特性を示す状態としても、同様の電圧印加では、「微結晶粒が分散」している膜は、EO処理されず、抵抗変化特性を示す状態とならない。

#### 【0098】

従って、「分散している微結晶粒と柱状結晶が混在」している膜を金属酸化物層104とし、「微結晶粒が分散」している膜を分離層105として用いれば、抵抗変化特性を備える金属酸化物層104による複数の素子が、高抵抗な分離層105により分離された素子分離構造が得られる。また、前述したように、下層の条件を異なる状態としておくことで、同一の温度領域Tとした条件で、金属酸化物層104と分離層105とが同一のスパッタ成膜条件により同時に形成された状態が得られる。

#### 【0099】

次に、前述した抵抗変化特性について説明する。この特性は、下部電極103と上部電極106との間に電圧を印加することで調査されたものである。前述したEO処理をした後、下部電極103と上部電極106との間に電源により電圧を印加し、電圧を印加したときの電流を電流計により観測すると、図9(b)に示す結果が得られた。図9(b)において、縦軸は、電流値を面積で除した電流密度である。以下、図9(b)を説明し、あわせて図1に示す素子分離構造により分離された各素子の動作原理を説明する。ただし、ここで説明する電圧値や電流値は、実際の素子で観測されたものを例としている。従って、本現象は、以下に示す数値に限るものではない。実際に素子に用いる膜の材料や膜厚、及び他の条件により、他の数値が観測されることがある。

#### 【0100】

図9(b)は上部電極106に印加する電圧をゼロから正の方向に増加させた後にゼロに戻し、さらに負の方向に減少させ、最後に再びゼロに戻したときに金属酸化物層104中を流れる電流値が描くヒステリシスの特性を表している。まずはじめに、上部電極106に電圧を0Vから正の方向に徐々に印加させた場合、金属酸化物層104を流れる正の電流は比較的少ない（0.1Vで約0.4 $\mu$ A程度）。

#### 【0101】

しかし、0.5Vを超えると急激に正の電流値が増加し始める。さらに約1Vまで電圧を上げた後、逆に正の電圧を減少させていくと、1Vから約0.7Vまでは電圧値の減少にも拘わらず、正の電流値はさらに増加する。電圧値が約0.7V以下になると、電流値も減少に転じるが、このときの正の電流は先と比べて流れやすい状態であり、電流値は0.1Vで約4 $\mu$ A程度である（先の約10倍）。印加電圧をゼロに戻すと、電流値もゼロとなる。

#### 【0102】

次に上部電極106に負の電圧を印加していく。この状態では、負の電圧が小さいときは、前の履歴を引き継ぎ、比較的大きな負の電流が流れる。ところが、-0.5V程度まで負の電圧を印加すると、負の電流が突然減少し始め、この後、約-1V程度まで負の電

圧を印加しても負の電流値は減少し続ける。取返に、 $-1\text{ V}$ が $0\text{ V}$ に向かつて印加する負の電圧を減少させると、負の電流値も共にさらに減少し、ゼロに戻る。この場合のときは、負の電流は流れ難く、 $-0.1\text{ V}$ で約 $-0.5\text{ }\mu\text{ A}$ 程度である。

#### 【0103】

以上に説明したような、金属酸化物層104中を流れる電流のヒステリシスは、上部電極106に印加する電圧により金属酸化物層104の抵抗値が変化することが原因で発現すると解釈できる。ある一定以上の大きさの正の電圧 $V_{W1}$ を印加することにより、金属酸化物層104は電流を流しにくい「低抵抗状態」（データ「1」）に遷移する。一方、ある一定の大きさの負の電圧 $V_{W0}$ を印加することにより、金属酸化物層104は電流が流れにくい「高抵抗状態」（データ「0」）に遷移すると考えられる。

#### 【0104】

金属酸化物層104には、これらの低抵抗状態と高抵抗状態の2つの安定状態が存在し、各々の状態は、前述した一定以上の正あるいは負の電圧を印加しない限り、各状態を維持する。なお、 $V_{W1}$ の値は約 $+1\text{ V}$ 程度であり、 $V_{W0}$ の値 $-1\text{ V}$ 程度であり、高抵抗状態と低抵抗状態の抵抗比は約 $10\sim100$ 程度である。上記のような、電圧により金属酸化物層104の抵抗がスイッチする現象を用いることで、図1に示す機能素子により、不揮発性で非破壊読み出し動作が可能なメモリ素子が実現できる。

#### 【0105】

図1に示す素子をメモリ素子として用いる場合についてDC電圧を用いると、メモリ動作は以下のように行う。まず、 $V_{W1}$ 以上の大きさの正の電圧を印加し、金属酸化物層104を低抵抗状態に遷移させる。これはメモリとしてデータ「1」を書き込むことに対応する。このデータ「1」は、読み出し電圧 $V_R$ における電流値 $J_{R1}$ を観測することにより読み出すことができる。 $V_R$ としては、状態が遷移しない程度のなるべく小さな値で、かつ抵抗比が十分に現れるような値を選択することが重要となる（上記の例では $0.1\text{ V}$ 程度が適当）。これにより、低抵抗状態、すなわちデータ「1」を破壊することなく、何回も読み出すことが可能となる。

#### 【0106】

一方、 $V_{W0}$ 以上の大きさの負の電圧を印加することにより、金属酸化物層104を高抵抗状態に遷移させ、データ「0」を書き込むことができる。この状態の読み出しはと全く同様に、読み出し電圧 $V_R$ における電流値 $J_{R0}$ を観測することにより、行うことができる（ $J_{R1}/J_{R0}\approx10\sim100$ ）。また、電極間に通電がない状態では、金属酸化物層104は各状態を保持するため不揮発性を有しており、書き込み時と読み出し時以外には、電圧を印加する必要はない。なお、本素子は、電流を制御するスイッチ素子としても用いることができる。

#### 【0107】

ここで図1に示した素子におけるデータ保持特性について、図10に示す。例えば、上部電極に正の電圧を印加して、低抵抗状態に遷移させた後、読み出し電圧を印加して電流値を観測する。次に、上部電極に負の電圧を印加することで高抵抗状態に遷移させ、この後、一定時間毎に上部電極に読み出し電圧を印加して電流値を観測する。図10は、上述した2つの状態において観測された電流値の比の、経時に伴う変化を示す特性図である。

#### 【0108】

観測された電流値の比は、経時に伴い徐々に減少する傾向が示されているが、十分に判別が可能な範囲である。図10に黒丸で示す観測結果による外挿直線（破線）から予想される1000分後の電流値の比は21程度であり、この時点でも判別は可能である。このように、図1に示す素子によれば、いずれかの状態を少なくとも1000分の間は保持していることがわかる。また、以上の実施の形態では、印加した電圧は直流であったが、適当な幅と強さのパルス電圧を印加しても同様の効果は得られる。

#### 【0109】

なお上述では、ビスマスとチタンとの2元金属からなる酸化物を例に説明したが、2つ

の状態で保持されるものになる付はは、少なくともその金属と酸素とが結合構成されている他の金属酸化物層104においても得られるものと考えられる。例えば、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 、 $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 、 $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{LiTaO}_3$ 、 $\text{PbNb}_3\text{O}_6$ 、 $\text{PbNaNb}_5\text{O}_{15}$ 、 $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 、 $(\text{Bi}, \text{La})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ などから金属酸化物層104が構成されていても、いずれかの金属が化学量論的な組成に比較して少ない状態となっている層の中に、化学量論的な組成の複数の微結晶粒が分散している状態であれば、前述した実施例と同様の作用効果が得られるものと考えられる。また、例えばピスマスとチタンとの2元金属からなる酸化物の場合、金属酸化物層104の中にランタン(La)やストロンチウム(ストロンチウム)が添加されている(La, Bi)TiOや(Sr, Bi)TiOのような状態とすることで、各抵抗値の状態を可変制御させることが可能となる。

#### 【0110】

次に、本発明の実施の形態における他の素子分離構造について説明する。図11は、本発明の実施の形態における素子分離構造の他の構成例を概略的に示す模式的な断面図である。図11に示すように、図11に示す素子分離構造は、例えば、単結晶シリコンからなる基板101の上に絶縁層102を備え、この上に形成された共通電極層113、下部電極103、膜厚30～200nm程度の金属酸化物層104、上部電極106からなる複数の素子が、分離層105により絶縁分離されているようにしたものである。

#### 【0111】

金属酸化物層104と分離層105とは、例えば、Bi, Ti, Oから構成され、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の化学量論的組成の結晶からなる粒径3～15nm程度の複数の微結晶粒を含む。また、金属酸化物層104は、上記微結晶粒に加え、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の化学量論的組成の柱状結晶が共存している。上述した構成とされた分離層105は、金属酸化物層104に比較して電気抵抗が大きく、絶縁破壊する耐圧が大きい。一方、金属酸化物層104は、後述するように、低抵抗状態と高抵抗状態の2つの安定状態が存在し、金属酸化物層104による素子は、2つの状態が保持される機能素子である。これらは、図1に示す構成と同様である。

#### 【0112】

図11に示す素子分離構造では、各下部電極103が共通電極層113により接続されている点で、図1に示す素子分離構造と異なっている。また、図11に示す素子分離構造では、共通電極層113が、非結晶状態の導電性材料から構成されている。例えば、共通電極層113は、非晶質状態の窒化チタン、酸化亜鉛、及びITO(インジウムスズ酸化物)などから構成されたものである。従って、図11に示す素子分離構造においても、分離層105は、非晶質状態の層の上に形成されている。

#### 【0113】

次に、図11に示す素子分離構造の製造方法例について説明する。まず、図12(a)に示すように、主表面が面方位(100)で抵抗率が $1\sim 2\Omega\cdot\text{cm}$ のp形のシリコンからなる基板101を用意し、基板101の表面を硫酸と過酸化水素水の混合液と純水と希フッ化水素水とにより洗浄し、このあと乾燥させる。ついで、洗浄・乾燥した基板101の上に、絶縁層102が形成された状態とする。次に、絶縁層102の上に、例えば窒化チタンからなる共通電極層113が形成された状態とする。ついで、共通電極層113の上に、例えば、Ruからなる膜厚10nm程度の金属膜が形成された状態とし、この金属膜を公知のリソグラフィー技術とエッチング技術とによりパターンニングすることで、図12(a)に示すように、各々が離間して配置された複数の下部電極103が形成された状態とする。

#### 【0114】

以上のようにして下部電極103を形成した後、BiとTiの割合が4:3の酸化物焼結体(Bi-Ti-O)からなるターゲットを用い、プラズマガスとしてアルゴン(Ar)と酸素ガスとを用いたECRスパッタ法により、図12(b)に示すように、下部電極103の上には金属酸化物層104が形成され、共通電極層113の上には分離層105



が形成された状態とする。金属酸化物層104及び分離層105の形成について説明すると、まず、400℃～450℃の範囲に基板101が加熱されている状態とする。また、プラズマ生成室内に、例えば流量20sccmで希ガスであるArガスを導入し、例えば $10^{-3}$ Pa～ $10^{-2}$ Paの圧力に設定する。この状態で、プラズマ生成室に電子サイクロトロン共鳴条件の磁場を与え、この後、2.45GHzのマイクロ波（例えば500W）をプラズマ生成室に導入し、このマイクロ波の導入により、プラズマ生成室にECRプラズマが生成された状態とする。

#### 【0115】

生成されたECRプラズマは、磁気コイルの発散磁場によりプラズマ生成室より処理室側に放出される。また、プラズマ生成室の出口に配置された焼結体ターゲットに、13.56MHzの高周波電力（例えば500W）を供給する。このことにより、焼結体ターゲットにAr粒子が衝突してスパッタリング現象を起こし、Bi粒子とTi粒子が飛び出す。焼結体ターゲットより飛び出したBi粒子とTi粒子は、プラズマ生成室より放出されたECRプラズマ、及び、放出されたECRプラズマにより活性化した酸素ガスと共に、加熱されている共通電極層113及び下部電極103の表面に到達し、活性化された酸素により酸化される。

#### 【0116】

なお、反応ガスとしての酸素( $O_2$ )ガスは、以降にも説明するようにArガスとは個別に導入され、例えば、例えば流量1sccmで導入されている。焼結体ターゲットは酸素を含んでいるが、酸素を供給することにより堆積している膜中の酸素不足を防ぐことができる。以上に説明したECRスパッタ法による膜の形成で、例えば、膜厚40nm程度の金属酸化物層104及び分離層105が形成された状態が得られる(図12(b))。ここで、非晶質(非結晶)状態である共通電極層113の上に形成された分離層105は、 $Bi_4Ti_3O_{12}$ の化学量論的組成の結晶からなる粒径3～15nm程度の複数の微結晶粒を含む状態となる。これに対し、結晶状態である下部電極103の上に形成された金属酸化物層104は、上記微結晶粒に加え、 $Bi_4Ti_3O_{12}$ の化学量論的組成の柱状結晶が共存した状態となる。

#### 【0117】

次に、図12(c)に示すように、金属酸化物層104及び分離層105の上に、例えばAuからなる金属膜116が形成された状態とする。次に、図12(d)に示すように、よく知られたリソグラフィ技術により、素子となる部分の上にレジストパターン120が形成された状態とする。次に、レジストパターン120をマスクとしたドライエッチングにより金属膜116をパターンニングすることで、図12(e)に示すように、金属酸化物層104の上に上部電極106が形成された状態とする。この後、レジストパターン120を除去することで、図11に示す素子分離構造が得られる。

#### 【0118】

なお、基板101は、半導体、絶縁体、金属などの導電性材料のいずれから構成されていてもよい。基板101が絶縁材料から構成されている場合、絶縁層102はなくてもよい。また、下部電極103、上部電極106は、例えば、金(Au)、銀(Ag)などの貴金属を含む遷移金属の金属から構成されていればよい。また、上記電極は、結晶状態の窒化チタン(TiN)、窒化ハフニウム(HfN)、ルテニウム酸ストロンチウム( $SrRuO_2$ )、酸化亜鉛(ZnO)、インジウムスズ酸化物(ITO)、フッ化ランタン( $LaF_3$ )などの遷移金属の窒化物や酸化物やフッ化物等の化合物、さらに、これらを積層した複合膜であってもよい。一方、共通電極層113は、非晶質状態の窒化ハフニウム(HfN)、ルテニウム酸ストロンチウム( $SrRuO_2$ )、フッ化ランタン( $LaF_3$ )などの遷移金属の窒化物や酸化物やフッ化物等の化合物、さらに、これらを積層した複合膜であってもよい。

#### 【0119】

なお、図1及び図11では、3つの素子部分を示したが、複数の素子が2時限的に配列されて集積されているようにしてもよい。例えば、基板の上に所定の間隔で配列された島

の金属酸化物層が形成された状態とし、これらを電極で監視することし、同金属化が容易に図れる。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【0120】

【図1】本発明の実施の形態における素子分離構造の構成例を概略的に示す模式的な断面図である。

【図2】図1に示す素子分離構造の製造方法例について説明する工程図である。

【図3】ECRスパッタ装置の構成例を模式的な断面で示す構成図である。

【図4】ECRスパッタ法を用いて $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ を成膜した場合の、導入した酸素流量に対する成膜速度の変化を示した特性図である。

【図5】作製したビスマスとチタンと酸素とを含む薄膜の断面を透過型電子顕微鏡で観察した結果を示す顕微鏡写真と説明図である。

【図6】基板温度に対する成膜速度と屈折率の変化を示した特性図である。

【図7】作製したビスマスとチタンと酸素とを含む薄膜の断面を透過型電子顕微鏡で観察した結果を示す説明図である。

【図8】基板温度の条件と形成される金属酸化物層の状態との関係を示す説明図である。

【図9】下部電極103と上部電極106との間に電源により電圧を印加し、電圧を印加したときの電流を電流計により観測した結果を示す特性図である。

【図10】図1に示した素子におけるデータ保持について示す特性図である。

【図11】本発明の実施の形態における素子分離構造の他の構成例を概略的に示す模式的な断面図である。

【図12】図11に示す素子分離構造の製造方法例について説明する工程図である。

【図13】スタック型キャパシタを持つFeRAMの構成例を示す構成図である。

【図14】MFIS型FeRAMの構成例を示す構成図である。

【図15】従来よりある強誘電体を用いたメモリ素子の構成例を示す構成図である。

【図16】素子分離構造の構成例を示す断面図である。

【図17】従来よりある素子分離構造の製造方法を説明する工程図である。

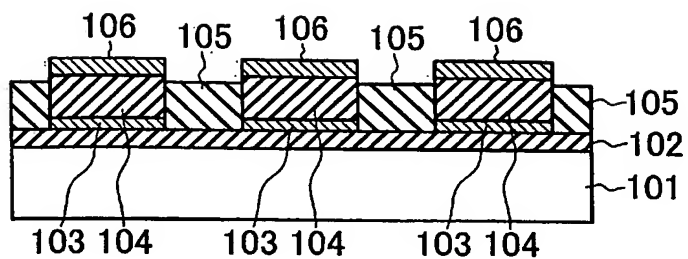
#### 【符号の説明】

##### 【0121】

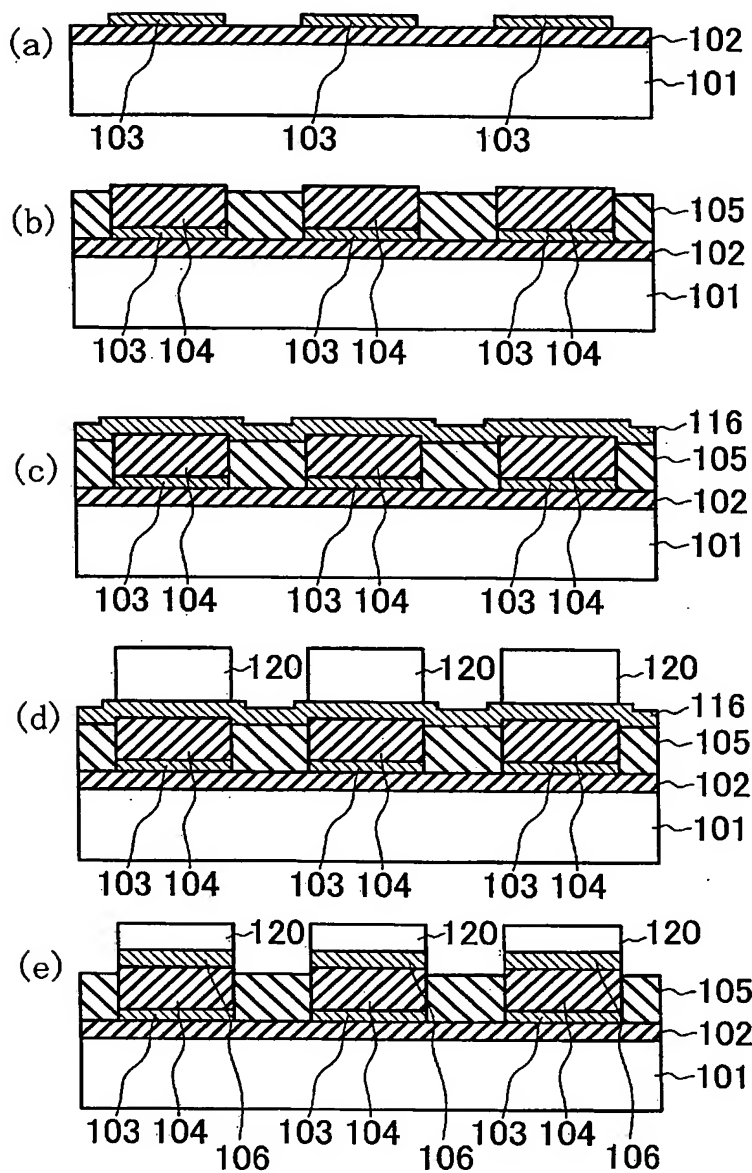
101…基板、102…絶縁層、103…下部電極、104…金属酸化物層、105…分離層、106…上部電極、116…金属膜、120…レジストパターン。

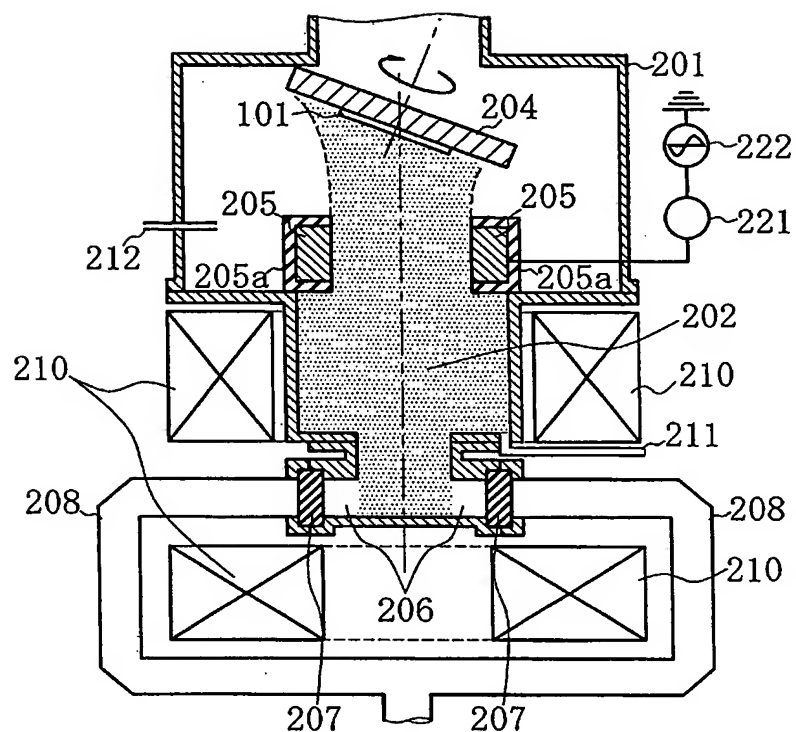


【 図 1 】

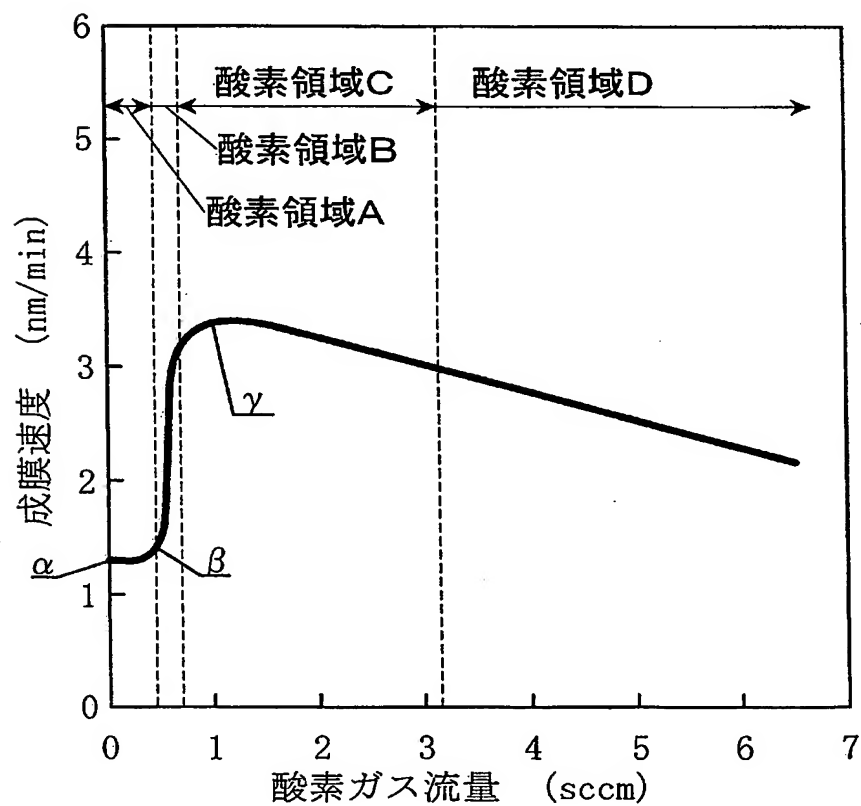


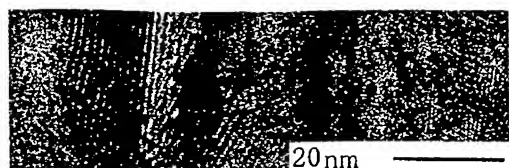
【 図 2 】



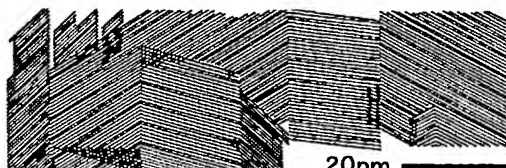


【図4】

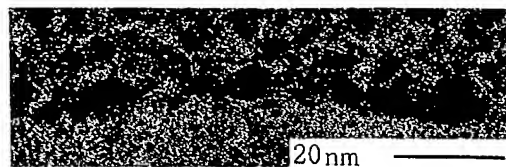




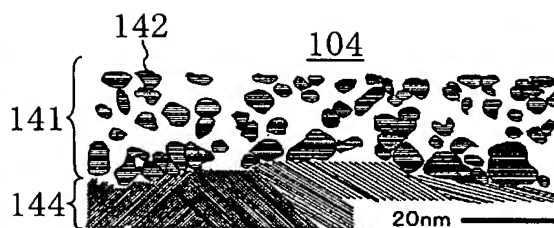
(a)



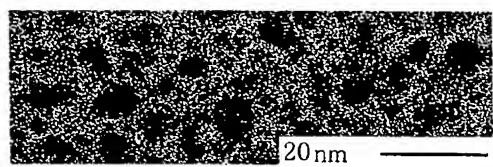
(a')



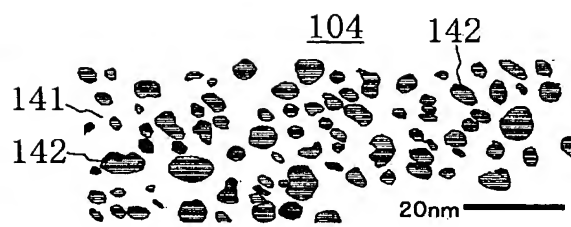
(b)



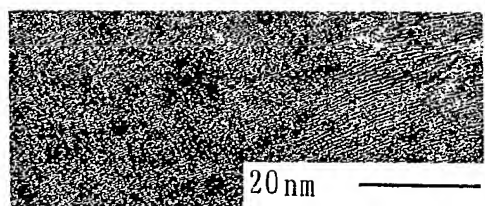
(b')



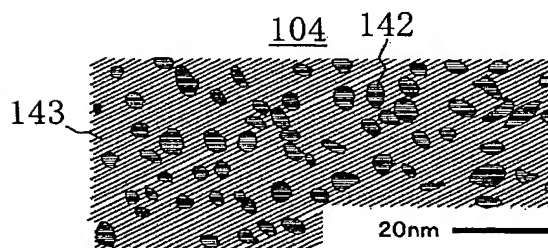
(c)



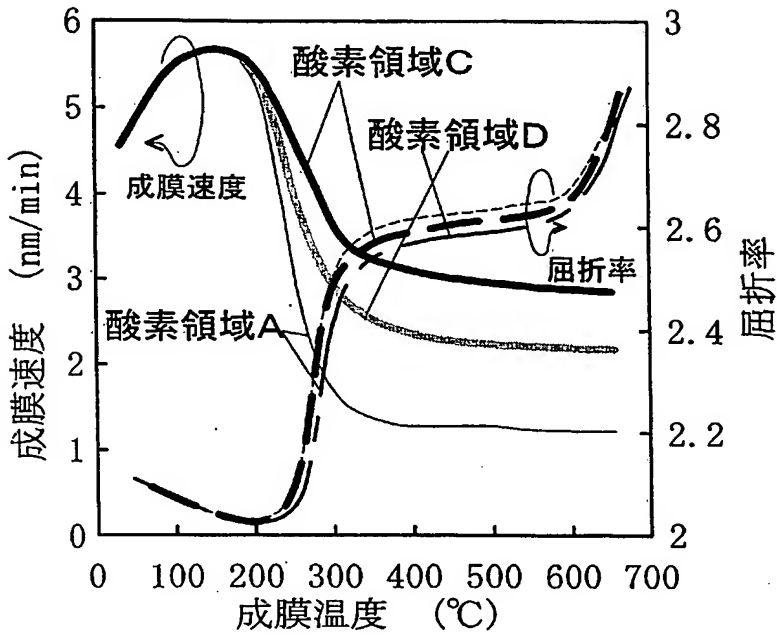
(c')



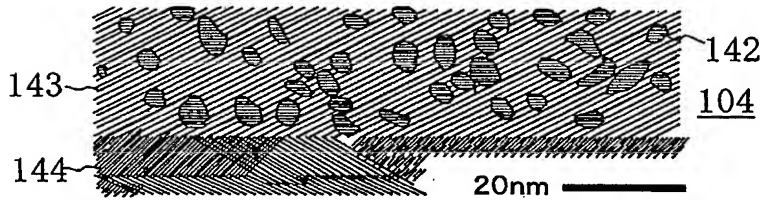
(d)



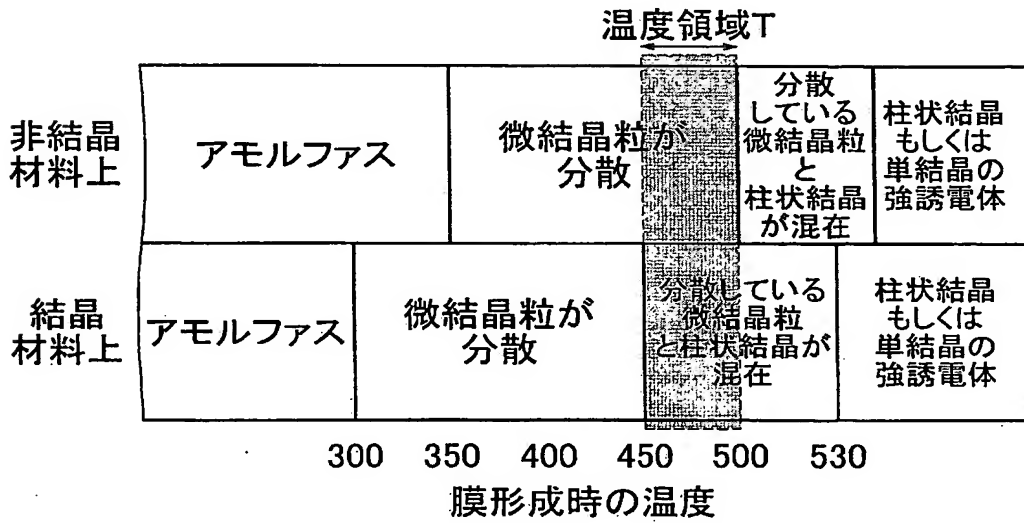
(d')

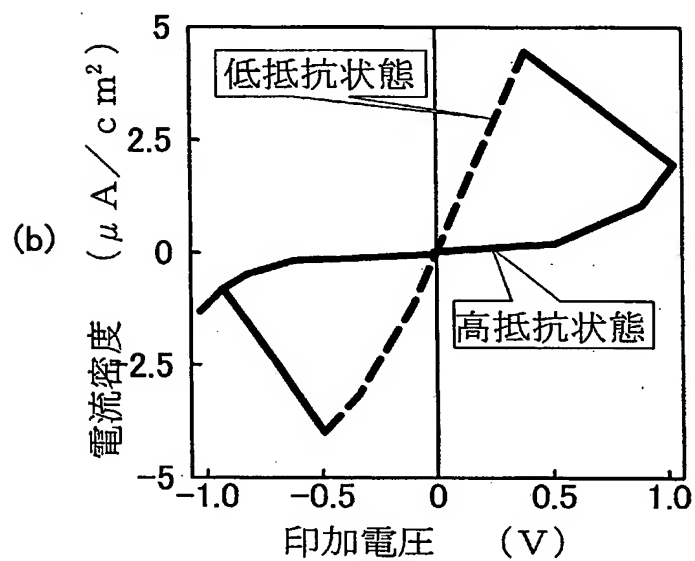
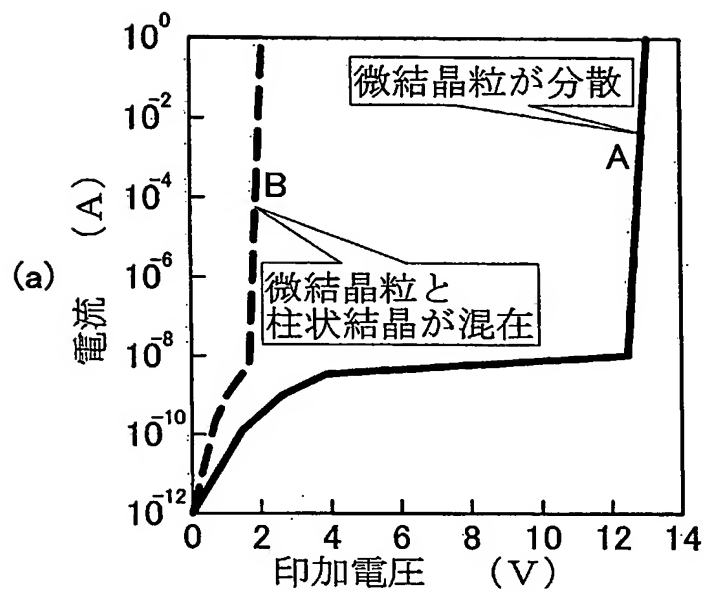


【図 7】

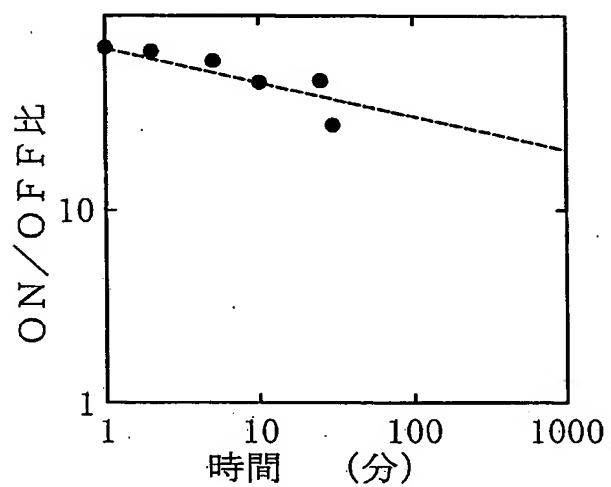


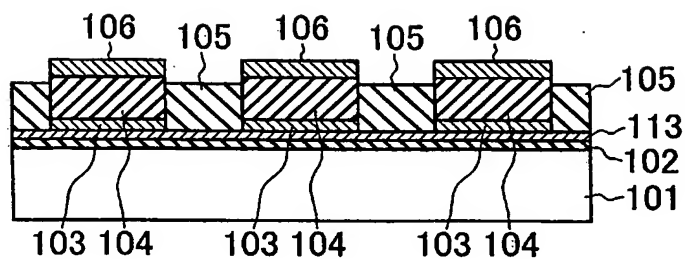
【図 8】



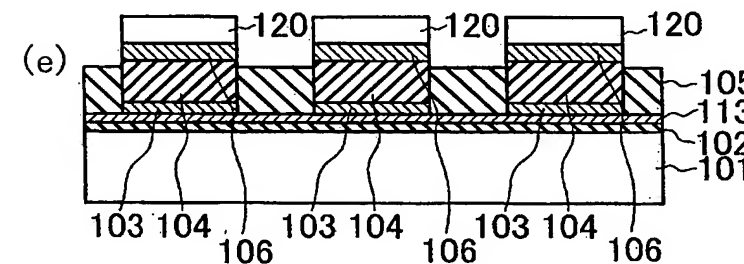
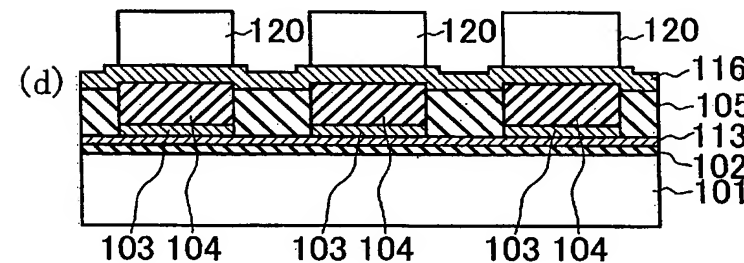
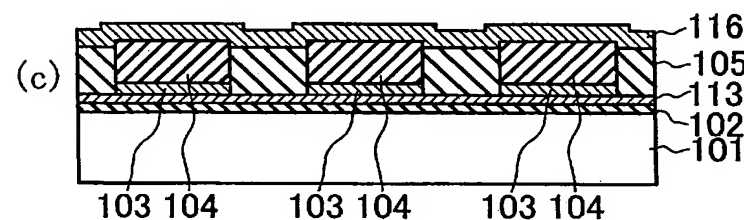
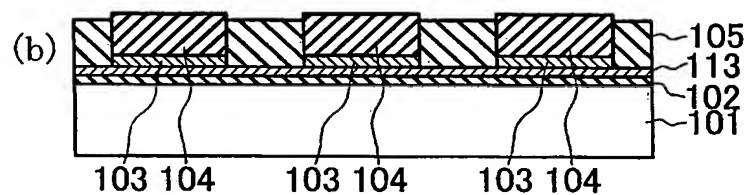
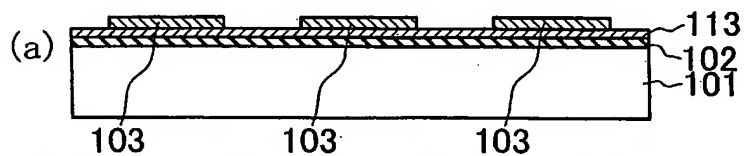


【図 10】

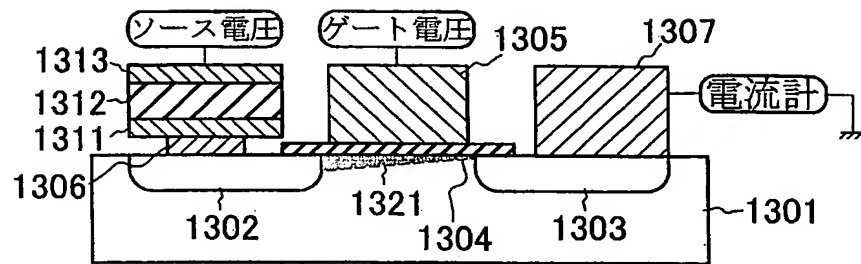




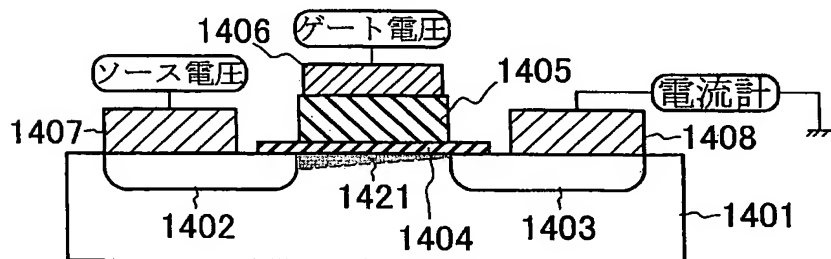
【図 1 2】



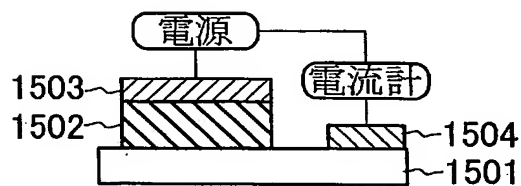
【図 1 3】



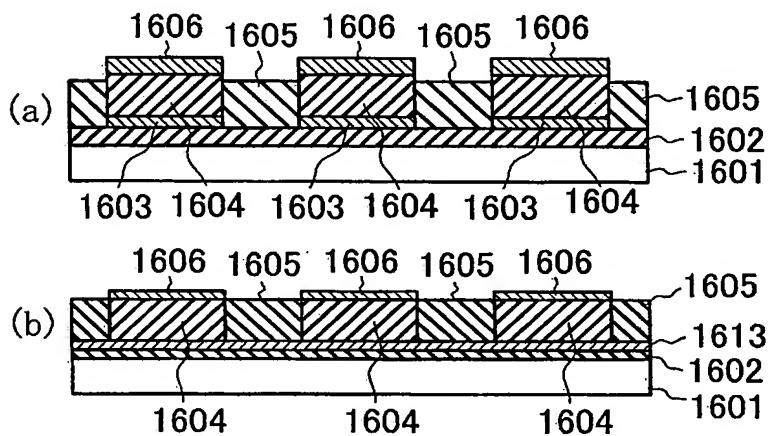
【図 1 4】

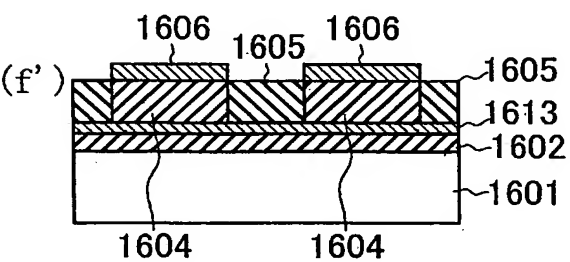
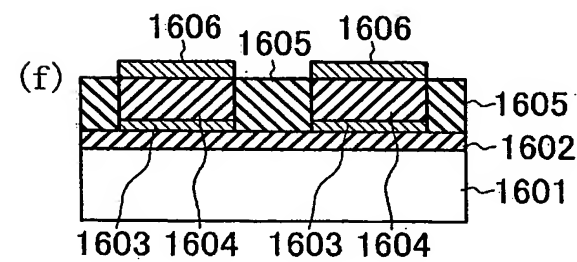
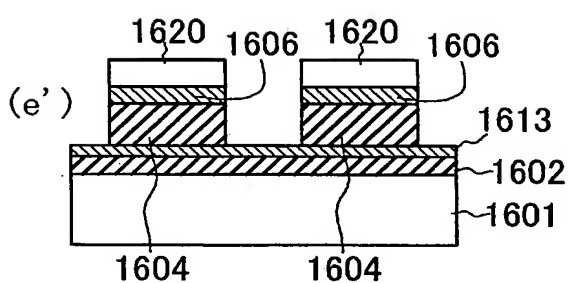
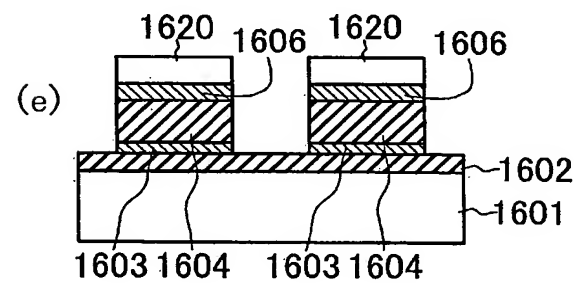
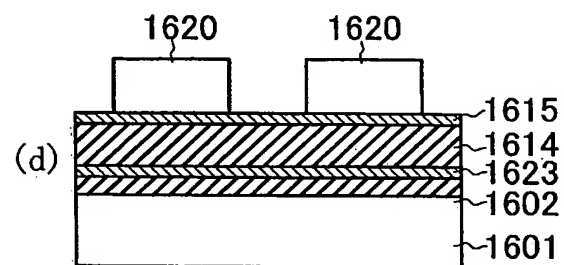
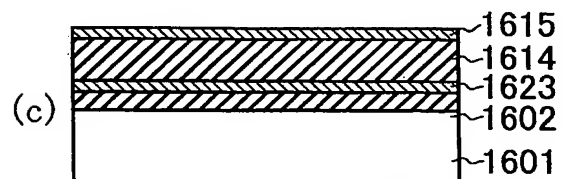
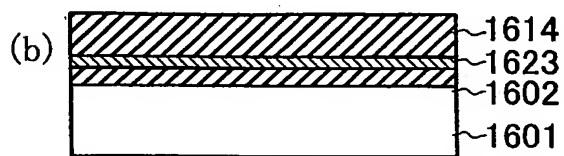
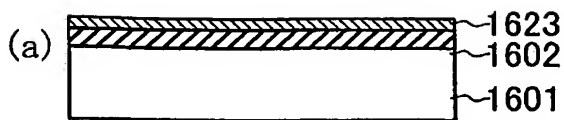


【図 1 5】



【図 1 6】







【要約】

【課題】 強誘電性を示すなどの特性を有する金属酸化物薄膜を用いた素子の分離構造が、多くの工程を必要とせずに形成できるようにする。

【解決手段】 金属酸化物層 104 は、結晶性材料から構成された下部電極 103 の上に形成され、分離層 105 は、非晶質材料から構成された絶縁層 102 の上に形成されている。金属酸化物層 104 と分離層 105 とは、例えば、Bi, Ti, O から構成され、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  の化学量論的組成の結晶からなる粒径 3 ～ 15 nm 程度の複数の微結晶粒を含む。また、金属酸化物層 104 は、上記微結晶粒に加え、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  の化学量論的組成の柱状結晶が共存している。上述した構成とされた分離層 105 は、金属酸化物層 104 に比較して電気抵抗が大きく、絶縁破壊する耐圧が大きい。一方、金属酸化物層 104 は、低抵抗状態と高抵抗状態の 2 つの安定状態が存在する。

【選択図】 図 1

0 0 0 0 0 4 2 2 6

19990715

住所変更

5 9 1 0 2 9 2 8 6

東京都千代田区大手町二丁目3番1号

日本電信電話株式会社

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP2005/013413

International filing date: 21 July 2005 (21.07.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2005-091097  
Filing date: 28 March 2005 (28.03.2005)

Date of receipt at the International Bureau: 25 August 2005 (25.08.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**